

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**Oxidación de ciclohexano en fase líquida**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**José Manuel Navarro Rodríguez**

DIRECTOR:

**Luis Gutiérrez Jodra**

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Ingeniería Química



\* 5 3 0 9 8 7 6 2 6 X \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-53-044292-2

## OXIDACION DE CICLOHEXANO EN FASE LIQUIDA

José Manuel Navarro Rodríguez

Madrid, 1988

**Colección Tesis Doctorales. N.º 234/88**

**© José Manuel Navarro Rodríguez**

**Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 - 28015 Madrid  
Madrid, 1988  
Ricoh 3700  
Depósito Legal: M-7996-1988**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
1986

# OXIDACION DE CICLOHEXANO EN FASE LIQUIDA.

Memoria.  
Para optar al grado de Doctor  
en Ciencias Químicas presenta:

JOSE M. NAVARRO RODRIGUEZ.

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Fisico-Química de los Procesos Industriales de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de los Profesores Dr. D. LUIS GUTIERREZ JODRA y D. ARTURO ROMERO SALVADOR, en quienes siempre encontré el estímulo, la ayuda y consejos que posibilitaron mi labor y a quienes quiero expresar mi más sincero agradecimiento.

Igualmente quiero expresar mi agradecimiento, al Ministerio de Educación y Ciencia (I.N.A.P.E) y a la Caja de Ahorros de Madrid, por la ayuda económica que ha permitido la ejecución del mismo.

## I N D I C E

RESUMEN	1
1. INTRODUCCION.	5
1.1. OBTENCION INDUSTRIAL DEL ACIDO ADIPICO	8
1.2. OXIDACION DE CICLOHEXANO EN UNA ETAPA	14
1.3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	15
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	19
2.1. ALTERNATIVAS	19
2.2. EQUIPO EXPERIMENTAL	21
2.2.1. Alimentación de gases	22
2.2.2. Reactor	24
2.2.3. Dispositivo de toma de muestras	26
2.2.4. Sistemas de control y medida de temperaturas y presiones	27
2.3. TECNICAS ANALITICAS	28
2.3.1. Análisis de la corriente gaseosa	28
2.3.1.a. Análisis de O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO y CO <sub>2</sub>	29
2.3.1.b. Análisis de ciclohexano y ácido acético	33
2.3.2. Análisis de las muestras líquidas	34
2.3.2.1. Ciclohexano y ácido acético	39
2.3.2.2. Contenido en Co(III) del catalizador	42
2.3.2.3. Análisis por C.L.A.E.	45
2.3.2.4. Análisis por C.G.L. columnas capilares	49

2.4.	DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO	54
3.	RESULTADOS DE UN EXPERIMENTO	56
3.1.	CRITERIOS EMPLEADOS EN LA FIJACION DEL INTERVALO DE LAS VARIABLES DE OPERACION	56
3.1.1.	Información bibliográfica	56
3.1.2.	Análisis del sistema de reacción	58
3.1.2.1	Solubilidad del catalizador	59
3.1.2.2	Equilibrio entre la fase líquida y las fases formadas durante el proceso	66
3.1.2.3	Transferencia de materia	72
3.2.	NIVELES DE INTERVALOS DE LAS VARIABLES DE OPERACION	76
3.3.	EXPERIMENTOS PREVIOS: Objetivo de estos ensayos	78
3.3.1.	Evaluación de las pérdidas de ciclohexano	79
3.3.2.	Control de la Temperatura durante la reacción	81
3.3.3.	Tratamiento de las muestras líquidas para su análisis por C. G. L.	85
3.3.4.	Reproducción de resultados	88
4.	DISCUSION DE RESULTADOS	91
4.1.	BALANCE DE MATERIA Y ESTUDIO ESTEQUIO- METRICO	91
4.1.1.	Balance global de materia	92
4.1.1.1	Cálculo del oxígeno absorbido. $\text{O}_2$ y $\text{CO}_2$ emitidos	92

4.1.2. Análisis estequiométrico	94
4.1.2.1. Formación CO y CO <sub>2</sub>	98
4.1.2.2. Balance de ácido acético	99
4.1.2.3. Oxidación de ciclohexano	99
4.2. EVOLUCION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION	105
4.3. PERIODO DE INDUCCION	112
4.3.1 Determinación del periodo de inducción	112
4.3.2. Efecto de las variables: Interpretación	112
4.4. DESAPARICION DE REACTANTES	125
4.4.1. Ciclohexano	125
4.5. FORMACION Y EVOLUCION DE PRODUCTOS PRIMARIOS DE REACCION	139
4.5.1. Hidroperóxido de ciclohexilo	157
4.5.2. Ciclohexanol	164
4.5.3. Ciclohexanona	175
4.5.3.1. Transformación de la ciclohexanona	175
4.5.3.2. Productos primarios de la oxidación de ciclohexanona	181
4.6. VELOCIDAD DE OXIDACION	199
4.7. EVOLUCION DE Co(III)	202
4.8. ACIDO ADIPICO	206
4.9. EVOLUCION DE SUBPRODUCTOS DE REACCION	208
4.9.1. Hemialdehído adípico	208
4.9.2. Emisión de CO <sub>2</sub>	210
4.9.3. Acetato de ciclohexilo	217
4.9.4. Acido glutárico y δ-valerolactona	219
4.9.5. ε-caprolactona	225
4.9.6. Acido caprónico	230



5.	CONCLUSIONES.	235
6.	NOMENCLATURA.	239
7.	BIBLIOGRAFIA.	242
8.	APENDICE : Tablas de resultados.	257

## RESUMEN

En la presente memoria se informa de los resultados alcanzados al estudiar la reacción de oxidación de ciclohexano en fase líquida con aire, catalizada por acetato de cobalto en elevada concentración, utilizando ácido acético como disolvente para la obtención de ácido adípico.

Para realizar la experimentación se dispuso de un reactor de acero inoxidable capaz de trabajar a presiones superiores a la atmosférica, con los consiguientes complementos de medida y regulación de presión, temperatura y caudal de aire adicionado, dotado además con un cromatógrafo en línea para el análisis de la fase gaseosa de salida del reactor.

Debido a la naturaleza física de los productos involucrados en el proceso, pueden llegar a coexistir hasta tres fases durante el transcurso de la reacción, además de la gaseosa inherente al procedimiento. La presencia de sólidos se debería al catalizador y ácido adípico, ambos parcialmente solubles en el medio de reacción. La formación de dos fases líquidas tiene su origen en la incorporación de agua al medio, como subproducto de la reacción. La elección de los intervalos de las variables ensayadas se hizo con el fin de obtener durante toda la reacción, una única fase líquida, mediante el estudio del equilibrio de fases de los cuatro principales productos involucrados, en el plano definido por la estequiometría de la reacción, y para que no existiera un control difusional del proceso de transferencia de materia gas-líquido. Dichas condiciones fueron las siguientes:

Ciclohexano 1.88 - 3.22 M

Catalizador 0.0147 - 0.147 M

Caudal de salida de gases 1.22 y 1.98 L/min.

P = 45 atm.

T = 90-95°C

Para el estudio cinético de la reacción, hubo de desarrollarse un método de análisis capaz de analizar los cambios que se

operan tanto en el medio de reacción como en la fase gaseosa, consiguiéndose con el primero de ellos, el análisis de compuestos con una gran diferencia de propiedades, analizándose sin necesidad de derivatización (técnica usual hasta ahora empleada) con lo que se consigue una medida más real de los mismos, dada la inestabilidad de muchos de los compuestos presentes. El análisis de las muestras líquidas, se realizó en base al empleo de las siguientes técnicas instrumentales:

Cromatografía líquida de alta eficacia - ácidos dicarboxílicos.

Espectroscopía U.V.-VIS. - contenido en Co(III) del catalizador.

Cromatografía gas-líquido-columnas capilares - resto de compuestos. consiguiéndose de esta forma caracterizar cuali y cuantitativamente, un total de 17 productos.

El error cometido en la medida de los mismos es pequeño, siendo el error máximo con el que se consigue cerrar el balance global o parcial (análisis estequiométrico) del 20%.

Dada la escasa información de carácter cinético que existe en bibliografía sobre este sistema en particular, el estudio cinético se planteó en forma de mostrar las diferencias fundamentales existentes con los sistemas de oxidación térmica y los que emplean baja concentración de catalizador, sobre los que existe una gran información, y de cuyas coincidencias y divergencias se obtendría la suficiente información como para plantear el esquema de reacciones con el que poder realizar un estudio cinético en el que se partiría de numerosos valores conocidos de los parámetros cinéticos de reacciones elementales.

La investigación, se encaminó por tanto, al estudio de la influencia que ejerce sobre la evolución de los diferentes productos formados, la variación tanto de la concentración de ciclohexano, como la del catalizador dentro del intervalo antes mencionado, a las temperaturas indicadas y manteniendo las demás variables fijadas.

Las características fundamentales encontradas son las siguientes:

La reacción necesita de un promotor para que se pueda llegar a producir a tiempos no excesivamente largos. Utilizando como tal metiletilcetona en una concentración de 0,3 M, la reacción no comienza hasta una vez superado cierto tiempo (periodo de inducción) tras el que se inicia la absorción de oxígeno de forma rápida, lograndose conversiones del sustrato del 90-100% en un tiempo que oscila entre las 5-7 horas.

Para que la reacción comience, es necesario que se supere un contenido de Co(III) en el catalizador de al menos un 40-50% respecto del total inicial, debido al efecto inhibidor que posee el Co(II), siendo la especie activa durante el proceso de iniciación el Co(III) que interacciona directamente con el ciclohexano mediante un proceso de transferencia electrónica, que genera radicales libres. El paso de Co(II) a Co(III), se origina por la interacción del primero con los radicales peroxi procedentes tanto del promotor como del ciclohexano, reacción que está en competencia con la interacción de los mismos con el sustrato. Es ésta competencia la causante de las diferencias encontradas en los periodos de inducción observados experimentalmente, al variar las condiciones iniciales de reacción.

Comenzando entonces ya, por la decisiva participación que juega el catalizador en la etapa de iniciación, la inclusión de éste en elevada concentración, hace que se modifique ampliamente las características fundamentales encontradas en los sistemas clásicos de oxidación. Aunque en esencia, las reacciones en las que participa el catalizador vienen a ser las mismas que sobre las que opera en el sistema catalítico convencional, el hecho de trabajar a menores temperaturas hace que la velocidad de los procesos puramente radicálicos disminuya drásticamente (se ha de hacer constar que la oxidación térmica no procede en el nivel de temperatura elegido en la presente investigación) predominando las transformaciones en las que interviene el catalizador, y que en el sistema anterior se veían desbordadas por la mayor velocidad de los procesos radicálicos.

De esta forma, la distribución de productos encontrada inicialmente se observa la producción conjunta de 5 productos: ciclohexanol, ciclohexanona, acetato de ciclohexilo, dióxido de carbono e hidropéroxido de ciclohexilo, en la que el papel jugado por el Co(II) y Co(III) es total, proponiéndose un esquema de reacciones que justificaria tal distribución.

Desde este punto hasta la obtención de los productos finales, se postula que la cadena de oxidación pase fundamentalmente por la ciclohexanona, producto a partir del cual se forman esencialmente todos los productos de reacción encontrados.

Basado en los resultados experimentales obtenidos, se postula como principal ruta de formación de ácidos dicarboxílicos, la ruptura del radical alcoxi generado tras el ataque del catalizador a la ciclohexanona, y demostrándose la formación en paralelo de los ácidos adípico y glutárico, no ocurriendo lo mismo con el succínico, que se forma en una etapa posterior.

Los subproductos de reacción, ácidos monocarboxílicos y lactonas fundamentalmente, son formados vía interacciones radicalicas, que se ven disminuidas en gran forma cuanto mayor es la concentración de catalizador.

Por lo tanto y en base al esquema de reacciones planteado, se podría iniciar un estudio cinético encaminado a obtener los valores de las constantes de reacción que simulen el comportamiento cinético, bien mediante un esquema molecular o radicalico.

## INTRODUCCION

Las reacciones de oxidación constituyen el tipo de transformación química más empleada en la industria química para la obtención de productos petroquímicos elaborados, consumiéndose por esta vía  $5.10^9$  Tm de hidrocarburos anualmente (1).

Las primeras investigaciones realizadas en este campo se encaminaron hacia el estudio de procesos de síntesis mediante la oxidación en fase gaseosa con catalizadores sólidos. En general y por razones de selectividad estas reacciones deben llevarse a cabo en unos intervalos de temperatura muy estrechos. El elevado carácter exotérmico de las mismas y la elevada velocidad a que transcurren, hacen muy difícil el control de temperaturas en las instalaciones industriales, siendo necesario recurrir a reactores multibulares o a reactores de lecho fluidizado (2). A pesar de que con el empleo de estos reactores, se ha conseguido en muchos casos solucionar este problema, en otros muchos no ha sido posible.

Estas consideraciones, unidas a las ventajas que supone el empleo de sistemas gas-líquido, como son: (3):

- Mayor selectividad, con mejor control de la conversión y de las condiciones de reacción.
- Condiciones de reacción menos severas.
- Equipos más pequeños para una producción dada.

han hecho que se dedique un mayor esfuerzo al desarrollo o estudio de las oxidaciones en fase líquida, llegandose incluso a la sustitución de procesos clásicos en fase gaseosa por el equivalente en fase líquida como ha sido el caso de la obtención de acetaldehído por oxidación de etileno (Proceso Wacker) y la implantación de un gran número de otros procesos, entre los que cabe mencionar:

- Obtencion ácido tereftálico por oxidación de paraxileno.
- Oxidación de cumeno para obtener el hidroperóxido de cumeno y de éste a fenol y acetona.
- Oxidación de ciclohexano a ciclohexanol y ciclohexanona (precursores del ácido adípico).
- Oxidación de butano hasta ácido acético.
- Oxidación de n-alcanos a alcoholes secundarios.
- Oxidación de tolueno a ácido benzoico y de este a fenol
- Oxidación isobutano a t-butilhidroperóxido (utilizado en la manufactura oxido de propileno).
- Oxidación etilbenceno al hidroperóxido de etil benceno (utilizado también en la obtención de óxido de propileno).
- Oxidación de parafinas para la obtención de alcoholes y ácidos de alto peso molecular.
- Oxidación de nafta hasta ácido acético, etc....

Aunque la velocidad global del proceso de oxidación depende de las velocidades a que ocurren los distintos fenómenos involucrados, en la interacción de una fase gaseosa (agente oxidante ;  $O_2$ ) y una líquida (hidrocarburo a oxidar) (4,5), la gran complejidad que plantea el estudio de la etapa química, ha hecho que la mayor parte de los estudios realizados hayan sido encaminados exclusivamente a la elucidación de esta etapa. Para ello es necesario seleccionar unas condiciones experimentales en las que no haya limitaciones difusionales de las diferentes etapas de transferencia de materia involucradas en el proceso gas-líquido. Además, en muchas ocasiones, pueden aparecer nuevas fases que dan lugar a una redistribución de las especies químicas en el medio de reacción y modifican profundamente el comportamiento cinético de la oxidación.

La interacción del oxígeno con compuestos orgánicos, fué empleada ya por Lavoisier para la explicación del proceso de la combustión, pero poco se supo hasta épocas muy recientes de como se realizaba esta interacción. La frase mencionada por sir Eric Rideal en el congreso que sobre oxidación, organizó la Faraday Society en 1945, explica el conocimiento alcanzado sobre este tipo de reacciones en aquella fecha:

"We Know a little about the mechanism of hydrogenation, but in oxidation we still sail on uncharted seas".

Los conceptos básicos para la interpretación del comportamiento de estas reacciones, se desarrollaron en la década de 1930, basándose en la teoría de formación de peróxidos (6,7) y la degeneración de reacciones en cadenas ramificadas postuladas por Semenov (8), explicándose de forma cuantitativa las características de la cinética de oxidación de sustancias orgánicas con oxígeno molecular.

En la actualidad se ha avanzado bastante en la elucidación de los mecanismos de estas reacciones, siendo muy numerosos los trabajos realizados, cuyas aportaciones más significativas se recogen en varias monografías y revisiones (9-13).

Las velocidades a que operan las oxidaciones térmicas son relativamente lentas, presentando además un elevado periodo de inducción. Estos hechos unidos a las numerosas reacciones secundarias involucradas, hace necesario el empleo de catalizadores, que puedan además de acelerar la velocidad del proceso global dirigir las reacciones hacia un determinado producto. Los catalizadores más utilizados para este fin son sales de metales de transición (Co, Fe, Ni, Ce, etc...), lográndose con su uso unas condiciones de operación más suaves y una disminución notoria del periodo de inducción.

La acción del catalizador en estas reacciones no es todavía bien conocido, dado el elevado número de posibles interacciones que este puede tener con todos los productos involucrados en el proceso. Se postula que esta interacción tiene lugar a través de complejos intermedios, siendo la actividad del catalizador utilizado, función del potencial de oxidación-reducción del metal (41). El gran efecto que sobre este último ejercen tanto el medio de reacción como los ligandos unidos al metal, dado que ambos están continuamente cambiando con el transcurso de la reacción, hace que su esclarecimiento sea de difícil solución (15).



Los estudios cinéticos de estas reacciones cuando se alcanzan elevadas conversiones, se limitan únicamente a la representación de la cinética de desaparición del hidrocarburo, describiendo los otros productos de reacción por medio de ecuaciones en función de la conversión del primero, bien gráficamente o analíticamente, siendo muy escasos los trabajos que pretenden describir a través del esquema de reacciones (16,17) y nulos los que ofrecen una explicación a nivel mecanístico (18).

En la presente investigación se ha desarrollado una metodología y una técnica experimental para estudiar el transcurso de las reacciones de oxidación a niveles de conversión de sustrato próximos a la unidad. El proceso estudiado, ha sido la oxidación de ciclohexano en fase líquida dirigida a la obtención de ácido adípico en una etapa, proceso de un elevado interés industrial.

#### 1.1.- OBTENCION DE ACIDO ADIPICO.

El ácido adípico, desde un punto de vista comercial, es el más importante de los ácidos dicarboxílicos alifáticos con una producción mundial de 1.8 millones de toneladas/año. (19). Su principal utilización es en la manufactura del nylon (6,6), poliamida formada por su reacción con la 1,6 hexametilendiamina. Este polímero descubierto en el año 1930 por W.H. Carothers representa uno de los productos más importantes en la manufactura de fibras artificiales ya que junto con el nylon 6, forman el 31% de la producción mundial de ellas.

Existe una numerosa literatura que cubre los diferentes procesos de obtención de ácido adípico (19,20). La mayoría de ellas parte de ciclohexano como materia prima (Fig. 1), ya que la otra más utilizada, el fenol, posee un mayor coste económico.

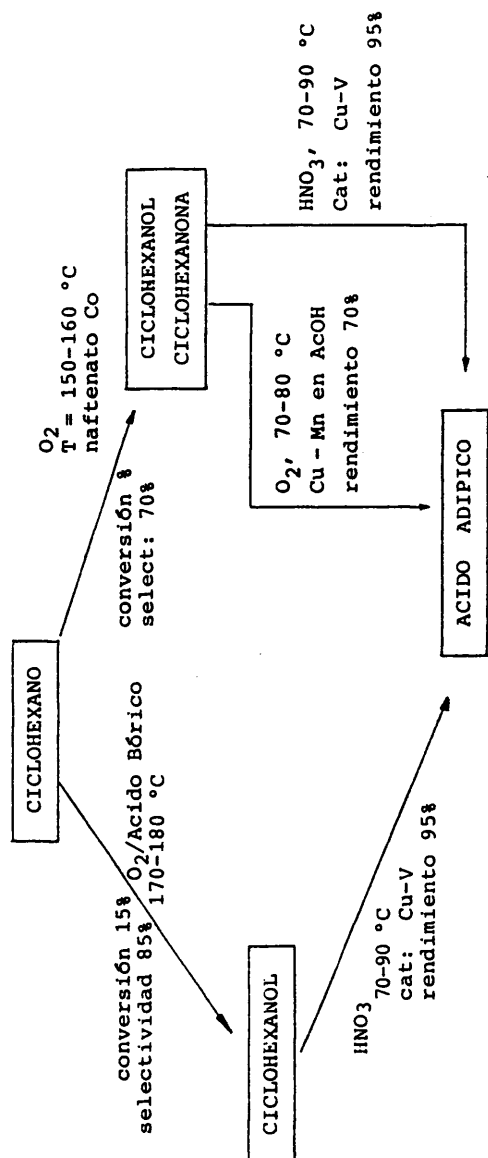


FIGURA 1.- Esquema procesos actuales para la preparación de ácido adípico, en dos etapas de oxidación.

Actualmente casi todo el ácido adípico se prepara mediante un proceso de oxidación llevado a cabo en dos etapas (21).

En la primera el ciclohexano sufre una oxidación parcial con aire hasta ciclohexanol y ciclohexanona a temperaturas comprendidas entre 150-160 °C y utilizando como catalizadores sales de cobalto (0.3-3 ppm). El nivel de conversión se mantiene bajo (alrededor del 10%) con el fin de maximizar el rendimiento del proceso (75-80%) (3). La mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona obtenida se oxida en la 2ª etapa con ácido nítrico a 60-80 °C utilizando catalizadores de vanadio-cobre. Excepto por la utilización del ácido nítrico el proceso es excelente, obteniéndose un elevado rendimiento en ácido adípico (95%) y a un elevado grado de pureza (22).

Una mejora en este proceso se logró al emplear ácido bórico como catalizador (24). En la primera etapa de oxidación se logra aumentar el rendimiento en ciclohexanol hasta un nivel del 85% con una conversión del 15%. Pero en este sistema se debe recuperar el catalizador, ya que se utiliza en elevadas concentraciones, y además el ciclohexanol, obtenido mayoritariamente, lleva asociado un consumo mayor de ácido nítrico en la segunda etapa de oxidación.

Con el fin de evitar este inconveniente se trató de sustituir el ácido nítrico por aire. Así, el proceso de oxidación utilizando aire en ambas etapas se describió en 1964 (23), pero los resultados obtenidos en la oxidación de la mezcla ciclohexanol-ciclohexanona, no son muy satisfactorios, lograndose además una calidad baja en el ácido adípico obtenido.

Desde 1940 se vienen realizando una serie de estudios con el propósito de desarrollar un proceso de preparación de ácido adípico, mediante una sola etapa de oxidación de ciclohexano, utilizando aire como agente oxidante (Tabla II) y no es hasta los años 60 cuando se consigue alcanzar unos niveles de selectividad y rendimiento aceptables. En la Tabla II se recogen las principales características de estos procedimientos.

TABLA II.- Evolucion histórica del proceso de oxidación de ciclohexano en una sola etapa.

PROCESO	TEMPERATURA °C	CONVERSION	SELECTIVID.
Du Pont US 2,223,493 1940	120	24	49
P.A.R. US 2,589, 648 1952	130	10	34
S.O.D. US 2,675,407 1954	150	52	33
I.C.I. Brit 975,710 1964	115	35	36
Shokubai Jap 44,856 1969	110	74	54
Gulf R.D. US 3,231,608 1966	95	55	74
Asahi Jap. 45-16,444 1970	90	80 - 90	70 - 80
Gulf R.D. US 4,032,569 1975	95	70	82

La clave de este último proceso (29) se basa en llevar a cabo la oxidación a temperaturas bajas, en las que el rendimiento de ácido adípico aumenta considerablemente. Ahora bien, como se ha demostrado en numerosos estudios (25) existe una temperatura mínima para que el proceso tenga lugar siendo necesaria la adición de un catalizador para poder rebajar la temperatura de operación (26), que depende de la concentración de catalizador añadida:

Concentración de catalizador p.p.m. Co	5	20	50
Temperatura de oxidación (°C)	155	145	138

Las sales de cobalto que constituyen los catalizadores normalmente utilizados, son añadidos en forma de sales de ácidos nafténicos o grasos. Conforme mayor es la cantidad de catalizador adicionado, mayor es la concentración efectiva que se alcanza. Sin embargo, después de alcanzada una cierta concentración las moléculas de catalizador se asocian formando micelas lo que resulta en que posteriores incrementos en la concentración no provoquen el aumento esperado en la actividad catalítica.

Además, la concentración máxima de catalizador está limitada por la pequeña solubilidad de este en el medio de reacción.

La consecución de mayores concentraciones, se ha alcanzado mediante la utilización de disolventes con los que los fenómenos descritos no llegan a darse. De esta forma (27,28) se utilizan como tales ácidos orgánicos, en los que ambos, el catalizador y el sustrato, presentan una elevada solubilidad.

Así, los procesos desarrollados utilizan ácido acético por razones de disponibilidad, y sales de cobalto normalmente en la forma de acetato en cantidades que oscilan entre 100 y 1000 veces las empleadas en los procesos de oxidación convencionales, operando a una temperatura que oscila entre los 80 y 100 °C.

Al igual que ocurre en el proceso convencional, la reacción presenta un periodo de inducción, cuya duración se ve incrementada cuando lo hace la cantidad de catalizador adicionada. Este hecho se explica atendiendo al efecto inhibidor que posean las sales de Cobalto (II) como agentes finalizadores de cadena (30), forma bajo la que se adiciona el catalizador.

De tal forma, que hasta que un porcentaje elevado del catalizador no ha pasado al estado de mayor valencia no comienza la reacción. Para disminuir este periodo (6-h) se adicionan a la mezcla sustancias fácilmente oxidables que aceleran la velocidad de formación de Co (III), como son ciclohexanona, metiletilcetona, peróxidos, etc...

Los estudios realizados en este sistema, han puesto de manifiesto una serie de hechos, como son (29, 31, 33, 34) :

- Velocidades de reacción muy elevadas para el nivel de temperatura a la que se realiza.
- Elevados rendimiento en ácidos carboxílicos.
- Reactividades menores para compuestos que contienen carbonos terciarios.
- Influencia de la concentración de catalizador en la velocidad de reacción.

que sugieren un cambio en el mecanismo de la oxidación catalítica aceptado generalmente para este tipo de hidrocarburos, basado en el efecto que causa el catalizador a la descomposición del hidroperóxido, estableciéndose de esta forma una similitud con el mecanismo que aparentemente opera en la oxidación de hidrocarburos alquil aromáticos en condiciones similares.

Este mecanismo postula una interacción directa entre la forma activa del catalizador, Cobalto (III), y el hidrocarburo a oxidar mediante la que se forma un catión radical por transferencia electróni

ca del alcano al cobalto (III), y cuya descomposición revierte en la formación de un radical más un protón.

Aunque esta interacción quede demostrada por el hecho de que la adición de acetato de cobalto (III) como catalizador, hace que la reacción comience sin presentar periodo de inducción alguno, el mecanismo de tal interacción no es bien conocido (32).

#### 1.2.- OXIDACION DE CICLOHEXANO EN UNA ETAPA

Las investigaciones realizadas sobre la oxidación de ciclohexano con niveles de catalizador elevados son muy escasas estando la mayor parte de ellas publicadas en forma de patente, y cuyo fin primordial es establecer un intervalo de operación para las variables que optimice el rendimiento en ácido adípico, habiéndose profundizado relativamente poco en cuanto a las diferentes etapas o reacciones que se dan en este sistema.

Estos estudios han sido realizados fundamentalmente por los equipos de dos compañías químicas, la Gulf Research Development y Asahi Chemical Industries Company, las cuales alcanzan unos valores para la selectividad en ácido adípico del 70-82% trabajando a un nivel de conversión de ciclohexano del 70-90%, utilizando los intervalos siguientes para las variables de operación.

Temperatura : 75 - 100 °C  
Presión Parcial de oxígeno : 0,6 - 6,8 atm.  
Tiempo de reacción : 1,5 - 6 horas  
Disolvente : Acido acético

Relación molar Ciclohexano/Acido acético 1:15 - 1:7

Promotor: Acetaldehído, metiletilcetona, o ciclohexanona

Relación: Promotor / Ciclohexano: 0,3 - 3% peso

Catalizador: Acetato de cobalto

Relación molar ciclohexano:catalizador: 1:0,007 - 1:0,1 M:M.

La elevada concentración de catalizador utilizada y el empleo de disolventes, ha hecho que en el proceso de producción se haya planteado por motivos económicos, la recuperación de ambos. El diagrama de bloques del proceso queda expuesto en la siguiente figura. 2.

La recuperación del catalizador, se realiza mediante un tratamiento con una resina de intercambio debilmente ácida (35).

### 1.3.- OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

De acuerdo con todo lo anteriormente expuesto es necesario plantear una investigación que permita obtener información sobre el comportamiento de este proceso, a partir del cual poder determinar las condiciones de operación mas idoneas. En el presente trabajo se han planteado los siguientes objetivos:

- 1.- Determinar las especies químicas que intervienen en el proceso.
- 2.- Estudio del transcurso de reacción, en condiciones en que solo influya la etapa química.
- 3.- Determinar la influencia que ejercen las variables de operación, sobre el transcurso de reacción.



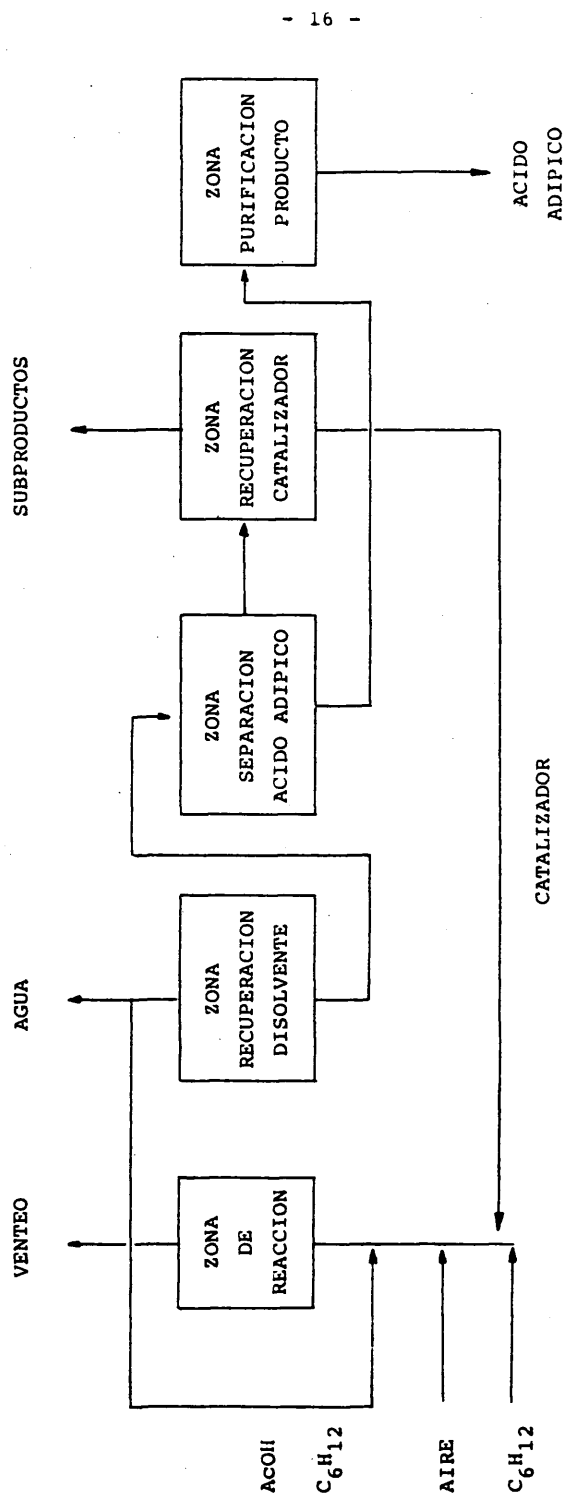


FIGURA 4.- Diagrama de bloques del proceso de obtencion de ácido adípico por oxidación de ciclohexeno en una etapa (29).

- 4.- Establecer en base a las teorías mecanísticas desarrolladas para las reacciones de oxidación, una esquema de transformaciones que explique el comportamiento cinético del sistema.

Para la consecución de estos objetivos, se ha seguido el siguiente plan de trabajo:

1. Desarrollar la instalación experimental que mejor se acomode al proceso en estudio, complementada con una serie de sistemas de medida y análisis que de forma continua permita obtener la mayor información de las variables físicas de proceso, y físico-químicas de la corriente gaseosa continua.
2. Desarrollar un método analítico que permita caracterizar cualitativa y cuantitativamente las especies químicas involucradas en el sistema, de una forma rápida y con el menor número de análisis por muestra, dado el elevado número de productos involucrados y la elevada cantidad y complejidad de los análisis que han sido propuestos en bibliografía.
3. Estudio fenomenológico del sistema que permita el estudio de la etapa química del proceso, ya que en numerosos casos la aparición de otras fases, además de la gas-líquido propia del sistema de operación, ha representado una complejidad adicional, que en la mayoría de los casos o bien ~~no se~~ ha establecido su influencia o bien han sido ignorados.
4. El estudio del transcurso de reacción en condiciones en que solo influya la etapa química, permitirá establecer cuales son los intermedios y cuales son las transformaciones sucesivas que rinden hasta los productos finales, ácido adípico fundamentalmente. Este punto, hasta ahora no ha sido objeto de estudio, ya que los trabajos realizados en este sistema, únicamente caracterizan la composición final de la mezcla de reacción con el propósito de establecer rendimientos.

5. Otra serie de experimentos irá encaminada a determinar la influencia que ejercen las variables de operación sobre el transcurso de reacción, con el fin de establecer las diferentes formas sobre las que se puede actuar para optimar el rendimiento del producto deseado, a través del conocimiento de la influencia que causan las variables sobre la evolución de los precursores.
6. Por último se realizará una predicción del comportamiento del sistema, a nivel teórico, en base a las teorías mecanísticas desarrolladas para reacciones de oxidación térmicas (no catalíticas), catalizadas convencionales (niveles bajos de catalizador) y para las que utilizan concentraciones elevadas de catalizador, desarrolladas estas últimas para sustratos alquil-aromáticos fundamentalmente.

## 2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1.- Alternativas.

Se ha utilizado una variedad de equipos experimentales (36,37) para llevar a cabo reacciones de oxidación. Al tener que realizarse la oxidación a temperatura superior a la de ebullición, para mantener la mezcla en fase líquida es necesario operar a presiones superiores a la atmosférica; por ello los reactores experimentales deben ser capaces de trabajar en estas condiciones de presión y temperatura.

Las diferencias fundamentales que se establecen entre los sistemas propuestos se pueden resumir en las siguientes:

- 1.- Material de la vasija que contiene la mezcla de reacción.
- 2.- Sistema de agitación empleado.
- 3.- Equipo analítico asociado al sistema. (Forma de trabajo respecto a la fase gaseosa)

En cuanto al material de la vasija, este puede ser bien de vidrio o acero, la utilización de acero trae consigo el que exista un efecto de pared en la reacción, de tal forma que el nivel de hidroperóxidos alcanzando con el uso de estos se ve disminuido. Aunque es te tipo de influencia ha sido puesta de manifiesto por numerosos investigadores (33) es más realista la utilización de este material dada la mayor utilización del mismo en la construcción de reactores a escala industrial.

El sistema de agitación suele realizarse por dos procedimientos: borboteo o agitación mecánica. El empleo de agitación mecánica tiene como problema fundamental la estanqueidad del sistema, provocado por la junta del eje del agitador, aunque este problema se resuelve fácilmente utilizando agitadores de tipo magnético, o juntas de cierre mecánico (41).

El empleo de reactores de borboteo puede dar lugar a que coexistan dentro del mismo diferentes zonas, tanto de circulación de fases como de contacto entre ellas (39). Cuando esto ocurre la interpretación de resultados necesita un modelo muy complejo, por lo que normalmente es preferible trabajar con agitación mecánica.

El agente oxidante utilizado para estas reacciones es oxígeno, puro o diluido con gases inertes, normalmente nitrógeno. La utilización de uno u otro a escala de laboratorio, viene determinado además de por el estudio de la influencia de la presión parcial de oxígeno, por la forma de adición del mismo, que puede ser continua o semicontinua, dependiendo de que exista o no, salida continua de los gases de reacción respectivamente.

Esta, también va a determinar el método de obtención de una serie de parámetros importantes en estas reacciones: la velocidad de consumo de oxígeno, y la de formación de monóxido y dióxido de carbono.

Así trabajando de forma semicontinua, utilizan como agente oxidante oxígeno que se adiciona conforme este se va consumiendo. Por medida de esta adición (36) se obtiene de forma sencilla la velocidad de consumo de oxígeno, no obteniéndose información, en cuanto a la composición de la fase gaseosa que se va haciendo más rica en CO y CO<sub>2</sub> conforme transcurre la reacción, ya que el sistema de medida de oxígeno no permite la toma de muestras gaseosas, y únicamente permite caracterizar la composición final de la misma.

Operando de forma continua, se utiliza aire o bien una mezcla de gases que contenga oxígeno, de composición conocida. La corriente gaseosa que sale del reactor, pasa por un sistema de refrigeración, para condensar los productos líquidos, principalmente ciclohexano, tras lo que se mide el caudal de la misma. Por análisis de la composición de esta corriente, y estableciendo las pertinentes ecuaciones de conservación, se obtienen las velocidades de consumo de oxígeno, y las de producción de CO y CO<sub>2</sub>, con la única precaución de mantener el caudal de esta corriente gaseosa.

A continuación, se expone el esquema de la instalación y del reactor adoptadas en la presente investigación, para pasar luego a exponer las diferentes técnicas analíticas empleadas, que se han dividido para su mejor descripción, en aquellas que están relacionadas con el análisis de la corriente gaseosa de salida del reactor, y en las que tratan de la caracterización de la mezcla líquida de reacción.

## 2.2.- EQUIPO EXPERIMENTAL

En la fig. 3, se muestra un diagrama de flujo simplificado de la instalación experimental utilizada, las líneas de conexión entre las diferentes aparatos son tuberías de acero inoxidable de 1/8" de diametro.

Para facilitar la descripción de esta instalación se han considerado los siguientes apartados.

- 1.- Alimentación de gases
- 2.- Reactor
- 3.- Dispositivo de toma de muestras
- 4.- Sistema de medida y control de temperatura y presiones.

#### 2.2.1.- Alimentación de gases

Un sistema de botellas, provistas de manorreductores de salida capaces de regular presiones de hasta 200 Kg/cm<sup>2</sup>, sirve para alimentar aire comprimido y purificado ó nitrógeno purificado a la instalación; la adición de aire y/o nitrógeno se controla con un sistema de válvulas de aguja en serie -1- y -10-, siendo esta última de tres vías y cuya apertura pone en comunicación ambas líneas.

El flujo de gases se controla mediante un par de válvulas de aguja, una normal y la otra micrométrica -11- de gran precisión instaladas en la conducción por la que circulan los gases que salen del reactor y permiten ajustar el caudal de forma exacta. La medida de este caudal se realiza por la lectura de la pérdida de carga experimentada en un orificio medidor (diafragma) -5- intercalado en la conducción y dotado de tomas para la medida de la presión y temperatura en la parte posterior del mismo.

Los gases de salida del reactor pasan a través de un refrigerante -4-, que utiliza como agente intercambiador agua, la cual previamente pasa por un serpentín introducido en un baño con hielo-6-.

Los productos condensados en él, retornan al reactor por un tubo conectado al mismo.

Por último la corriente de gases que sale del refrigerante pasa a través de una válvula de toma de muestras gaseosas termostaticada marca Hewlett-Packard modelo 18.900, conectada a un cromatógrafo de la misma marca modelo 5.710A, con el que se realiza un análisis de oxígeno, nitrógeno, monóxido, dióxido de carbono y moléculas orgánicas de dicha corriente.

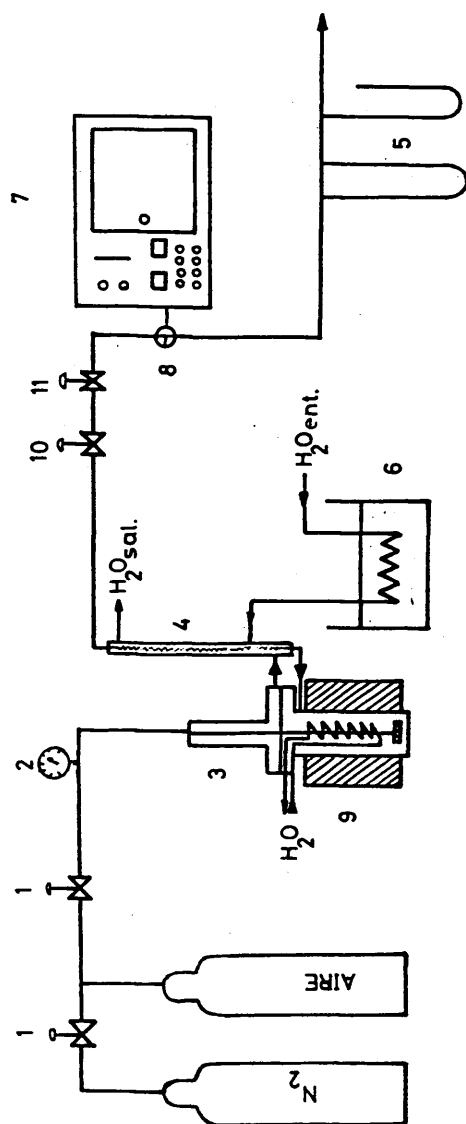


Fig. 3.- Esquema de la instalación experimental utilizada en la presente investigación.

- |                                |                                       |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| 1, 10, 11. Valvulas de aguja . | 6. Baño de hielo.                     |
| 2. Manómetro .                 | 7. Cromatógrafo.                      |
| 3. Reactor .                   | 8. Válvula de toma muestras gaseosas. |
| 4. Refrigerante .              | 9. Camisa calefactora .               |
| 5. Medida de caudal .          |                                       |



#### 2.2.2.- Reactor

El reactor utilizado (Fig. 4 ) es de la marca Autoclave Engineers Inc. construido en acero inoxidable, con capacidad de 300 cm<sup>3</sup>, pudiendo operar a una presión máxima de 370 atmósferas y a una temperatura de 350 °C. Esta dividido en dos partes, vasija y tapadera, unidas entre si mediante un sistema de junta de asiento, y en las que se distribuyen las diferentes entradas y/o salidas.

Lleva incorporado un sistema de agitación magnética, que hace que se eliminen los problemas de estanqueidad. El agitador utilizado es del tipo "Dispersimax", consistente en un agitador tipo turbina provisto de un eje hueco , y equipado con un bafle cortacorriente. Cuando el sistema está en operación, se crea una zona de depresión en el agitador que hace que los gases descenden a través del eje y sean dispersadas en el líquido, lográndose por tanto un buen contacto entre ambas fases y una buena mezcla.

La agitación se realiza con la ayuda de un motor de potencia de 1/4 C.V. (no mostrado en la figura) unido al sistema de agitación mediante una correa, y dotado de un sistema de control de velocidad capaz de operar en un intervalo de 0 a 2.500 r.p.m., monitorizándose ésta con la ayuda de un tacómetro.

El reactor va provisto de un sistema de calefacción, consistente en un horno eléctrico rodeando a la vasija del reactor a modo de camisa con una potencia de 1500 watios que está conectado a un controlador de temperatura.

Como complemento al sistema de intercambio de calor anterior el reactor dispone en su interior, unido a la cubierta, de un serpentín construido con tubo de acero inoxidable de 1/8" de diametro, y que se utiliza para enfriar la mezcla reaccionante una vez que se considera que la reacción se ha completado y durante la misma para evitar que la temperatura ascienda por encima de la de consigna, debido a la exotermicidad de la reacción.

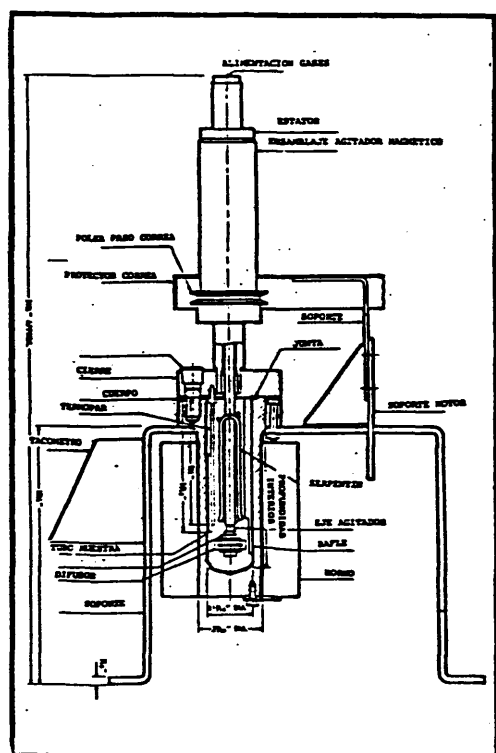


Fig. 4.- Detalle del reactor experimental utilizado (Autoclave Engineers, Inc.).

Además el reactor dispone de una válvula de seguridad, dotada de un disco de ruptura calibrado a 100 atmosferas.

#### 2.2.3.- Dispositivo de toma de muestras

Con objeto de recoger muestras líquidas de la masa reaccionante, el reactor va provisto en su interior de un tubo de acero inoxidable de 1/8" de diámetro. A la salida del reactor, esta tubería va unida a una válvula de aguja, cuya apertura permite la toma de muestras de productos líquidos, una vez drenada la conducción.

Con el fin de no perder parte de la muestra, por el flash producido en la salida de la válvula, se estudiaran varios procedimientos para disminuir la temperatura de las muestras, y evitar con ello la evaporación. En primer lugar se hizo pasar las muestras por un serpentín refrigerado por agua, con lo que se lograba el fin apetecido, hasta que el aumento en el contenido de ácido adípico de las muestras provocaba la precipitación del mismo en la conducción con el consiguiente taponamiento de la misma, impidiendo así tomas posteriores. Cuando esto ocurre se hace la toma directamente en un tubo de ensayo sumergido en una mezcla frigorífica hielo-sal con lo que se logra congelar las muestras en el momento de la toma sin observarse pérdidas por evaporación.

#### 2.2.4.- Sistemas de control y medida de temperaturas y presiones

El sistema, a parte del termómetro de mercurio situado junto al orificio medidor del caudal, dispone de dos termopares chromel-alumel. El termopar 1, introducido en una vaina de acero inoxidable situada en el interior del reactor, mide la temperatura de la mezcla reaccionante. Mientras el 2, mide la temperatura de la camisa calefactora. Ambos termopares van unidos a un controlador de temperatura marca Spiromax serie 7.000, dotado de acción proporcional, integral y derivada, que además de indicar la temperatura de ambos puntos mediante un indicador digital, con una precisión de  $\pm 1$  °C, controla la temperatura de la mezcla reaccionante, y evita que la temperatura del horno supere su máxima permitida.

La presión puede regularse fácilmente accionando las llaves de los manoreductores de las botellas, en combinación con la válvula de salida de gases. La medida de la presión en el reactor, se realiza en un manómetro de la marca Bourdon Española con una precisión del 0,5%.

### 2.3.- TECNICAS ANALITICAS

En este apartado, se describirán los análisis efectuados tanto sobre la corriente gaseosa de salida del reactor, como de las muestras líquidas tomadas a lo largo de la reacción, comparándose los métodos elegidos en la presente investigación con los desarrollados en bibliografía.

#### 2.3.1.- Análisis de la corriente gaseosa

Los compuestos presentes en esta corriente, se pueden dividir en dos grupos bien diferenciados: compuestos orgánicos que presentes en la mezcla de reacción, no son condensados totalmente en el refrigerante y que esencialmente serán ciclohexano y ácido acético, y gases permanentes  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  y  $CO_2$ .

De las diferentes técnicas analíticas desarrolladas para este caso concreto, la técnica cromatográfica es con la que mejores resultados se obtienen, ya no solo en precisión sino en el tiempo requerido para efectuarlo.

La caracterización, mediante un solo análisis, de todos los compuestos es de difícil solución práctica, por lo que se optó por analizar el contenido y composición de los gases permanentes durante las reacciones efectuadas, de cuyo conocimiento se obtienen unos datos de mayor importancia, y evaluar aisladamente el contenido en ciclohexano y ácido acético de dicha corriente en las condiciones más desfavorables, con el fin de obtener el límite de pérdidas de estos reactivos que se ocasionaría durante el desarrollo de una reacción, debido a la forma de trabajo elegida (apartado 3.3.1.).

A continuación se exponen las condiciones y columnas empleadas para los diferentes análisis, habiéndose empleado en el caso de los gases permanentes la cromatografía gas-sólido y para los componentes orgánicos la cromatografía gas-líquido, utilizando en ambos casos como sistema de detección, el de conductividad térmica.

2.3.1. a.- Análisis de  $O_2$ ,  $N_2$ , CO y  $CO_2$ : Condiciones de operación y columnas elegidas

De la pertinente revisión bibliográfica, se desprende, que para el análisis conjunto de los citados compuestos empleados una sola columna (42), el único relleno que logra efectuar la separación de todos ellos es de carbosieve tipo S, empleando un programa de temperaturas durante su elución. Dado que la resolución alcanzada para el oxígeno es muy pobre, se ha optado por el empleo de dos columnas, en la disposición denominada "en serie a través del detector" (43). Este sistema, cuyo esquema de funcionamiento se recoge en la figura 5, opera de la forma siguiente: la muestra, una vez inyectada, pasa a la primera columna (A), en la que se logra la separación del  $CO_2$  del resto de los demás constituyentes ( $N_2$ ,  $O_2$  y CO), que una vez han pasado por el detector A, son introducidos en la segunda columna, donde se logra la separación del  $N_2$ ,  $O_2$  y CO, quedando posteriormente el  $CO_2$  retenido (adsorbido) en ella, y pasando ya separadas al segundo detector (B). De tal forma que por ajuste de la longitud y de la temperatura a la que operan ambas columnas, se puede lograr la separación de ellos, sin que exista una interferencia entre los mismos.

La ventaja fundamental que se logra con este sistema es, además de mejorar la separación entre el  $O_2$  y  $N_2$ , la de utilizar para la elución de la muestra una temperatura constante (isotermo), con lo que se pueden efectuar mayor número de análisis, durante la reacción.

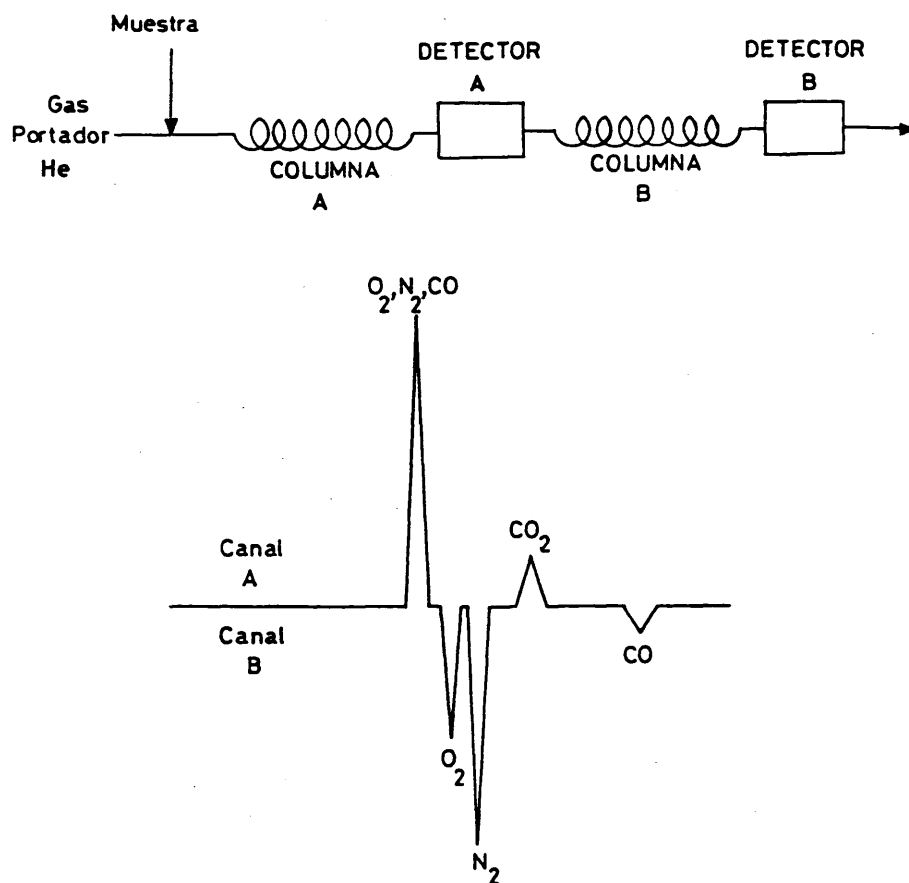


Fig. 5.- Esquema de la disposición utilizada para el análisis de los gases de salida del reactor ("en serie a través del detector").

Las columnas y condiciones empleadas para el análisis se exponen a continuación, representandose el cromatograma obtenido en la figura 6.

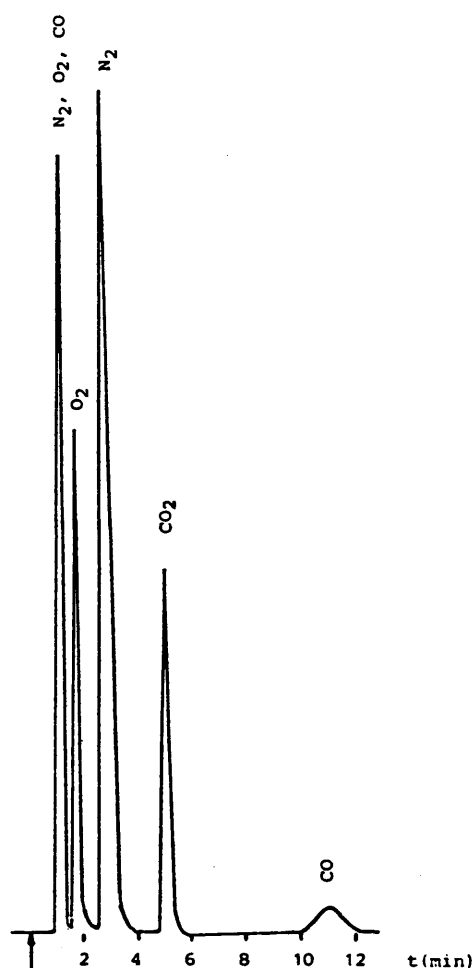


FIGURA 6.- Cromatograma de los componentes volátiles presentes en la corriente gaseosa de salida del reactor.



COLUMNA "A"    Relleno : Carbosieve S  
                 Malla : 100/120 mesh  
                 Diametro : 1/8 pulgada  
                 Longitud : 2 metros  
                 Material : Acero inoxidable  
                 Temperatura de operación : 170 °C isoterma

COLUMNA "B"    Relleno : Molecular Sieve 5 Å  
                 Malla : 60/90 mesh  
                 Diametro: 1/8 pulgada  
                 Longitud : 1 metro  
                 Material : acero Inoxidable  
                 Temperatura de operación : 30 °C isoterma

APARATO        Cromatógrafo de gases Hewlett-Packard modelo:  
                 Detectores: Conductividad térmica  
                 Intensidad de la corriente: 130 mA  
                 Sensibilidad : x5  
                 Gas portador: Helio, Caudal : 30 cm<sup>3</sup>/min  
                 Temperatura detectores: 350 °C  
                 Temperatura portal de inyección : 250 °C  
                 Inyección mediante válvula termostaticada a 150 °C.

El análisis cualitativo de la mezcla gaseosa se realizó por comparación de tiempos de retención de los picos resultantes en el cromatograma, con el de patrones puros inyectados. Los tiempos de retención se recogen en la siguiente tabla, y el cromatograma resultante en la fig. 6.

Pico	Naturaleza	Tiempo de retención (min)	Factor de respuesta molar
1	Mezcla	1.05	-----
2	Oxígeno	1.51	2,4960
3	Nitrógeno	3.15	2,2703
4	Dioxido de carbono	5.16	2,3820
5	Monóxido de carbono	11.20	2,0776

El análisis cuantitativo se llevó a cabo mediante la técnica de "normalización externa", utilizando los factores de respuesta dados en bibliografía (44) y contrastados experimentalmente, obteniéndose a partir de las mismas la composición porcentual molar de la mezcla gaseosa. La medida de las áreas cromatográficas de cada pico, se realizó manualmente mediante triangulación.

#### 2.3.1. b.- Análisis de Ciclohexano y ácido acético

La columna empleada en este caso, es la utilizada para el análisis de estos dos compuestos en las muestras líquidas cuyas características se recogen en el apartado 2.3.2. a. Las condiciones del análisis se exponen a continuación.

Gas portador : Helio  
Caudal : 30 cm<sup>3</sup>/minuto  
Detector : Conductividad térmica  
Temperatura detectores : 300 °C  
Intensidad de la Corriente : 130 mA  
Sensibilidad : x5  
Temperatura del horno : 100 °C Isotermo

El análisis cualitativo de estos compuestos se realizó, por comparación de tiempos de retención de los picos resultantes en el cromatograma, con el de patrones puros inyectados. Los tiempos de retención resultantes son:

Ciclohexano : 1.40  
Acido acético : 8.10

El análisis cuantitativo se realizó mediante la técnica de normalización externa, utilizando los factores de respuesta dados en bibliografía (44), teniendo en cuenta para el cálculo del contenido de ambos, la presencia de los otros componentes presentes en la corriente.

#### 2.3.2.- Análisis de las muestras líquidas

El análisis de las muestras líquidas de reacción ha de ser capaz de suministrar información a cerca de la evolución de las diferentes especies involucradas en el proceso derivadas del sustrato que se somete a oxidación y de los cambios de valencia que se realizan en el catalizador.

Son muy numerosos los procedimientos de análisis reportados en bibliografía para la oxidación de ciclohexano la mayoría de ellas no desarrolladas para este sistema particular de reacción pero dado que en esencia, van a estar presentes los mismos productos, se han tomado por tanto en consideración, aunque muchas de ellas dejan de ser aplicables. (45-47).

Del análisis de las características de las muestras de reacción y de los diferentes procedimientos analíticos propuestos se pueden sacar varias consecuencias:

- i) Presencia de compuestos intermedios de oxidación inestables, que revierten en productos estables de reacción, una vez que se han descompuesto.
- ii) El análisis de estos intermedios en la mayoría de los casos, al realizarse mediante una valoración por iodometría, da como resultado el conjunto de peróxidos presentes, lo que hace que solo sea aplicable a reacciones con baja conversión, en las que este resultado se asimila al primer hidroperóxido producido.
- iii) Se trata en la mayoría de los casos de normalizar el análisis con la adición de un agente reductor de estos compuestos (52) (trifenilfosfina) y análisis posterior de la muestra así obtenida.
- iv) Para el análisis de los productos estables la reacción, la técnica analítica empleada en la mayoría de los casos es la cromatografía gas-líquido, utilizando columnas empacadas.

Los procedimientos más completos desarrollados para este caso, necesitan de al menos tres análisis por esta técnica para caracterizarlas y esto se debe a varias causas:

- a) Debido a la gran diferencia entre los compuestos presentes tanto en polaridad como en pesos moleculares y volatilidad hace que una sola columna no sea capaz de resolver el análisis

sis de todos ellos, lo que resulta en el empleo de varias columnas para su caracterización.

b) Muchos de los compuestos presentes no dan una respuesta cromatográfica apta para ser cuantificable, o bien quedan retenidos en la columna, cuestión que hace necesario la derivación de los mismos a otros compuestos que evite esta dificultad (p. ej. ácidos dicarboxílicos)

v) Debido a lo anteriormente expuesto, hace que sea necesaria una cantidad elevada de muestra para someterla a los diferentes análisis necesarios, lo que ha conducido a que existan pocos trabajos en los que se realice el análisis de la mezcla de reacción a diferentes tiempos.

vi) El análisis de los cambios de valencia experimentados por el catalizador, se realiza generalmente, por análisis del cobalto (III) formado durante la reacción. Este análisis se lleva a cabo bien por iodometría o bien por espectroscopia UV-VIS; mediante el primero se analizaría conjuntamente con los hidróperóxidos, siendo el segundo el más apto para seguir esta evolución.

Para la proposición de un método analítico de las muestras de reacción se han tenido en cuenta los comentarios hechos anteriormente y dado que se pretende estudiar el transcurso de la reacción para lo que hace falta tomar un número elevado de muestras, se ha tratado de utilizar el mínimo número de análisis por muestra y mínima manipulación de la misma para que el análisis de las mismas sea lo más representativo de la realidad.

De esta forma el método utilizado consta de cuatro análisis reducible a tres, realizados todos sobre la misma muestra de reacción y sin necesidad de tratamiento de la misma. Los pasos y análisis efectuados son los siguientes (figura 7 ):

Homogeneización de la muestra de reacción por adición de tetrahidrofurano (THF), en cantidad igual al peso de muestra, dado que al llevar la muestra desde las condiciones de reacción a las ambientales se pueden formar tres fases (líquido-líquido-sólido).

La muestra una vez homogeneizada, se divide en tres partes:

Sobre una de ellas se analiza el contenido en ciclohexano y ácido acético por cromatografía gas-líquido (CGL) utilizando como patrón interno butironitrilo.

Con la segunda fracción, se analiza el contenido en los ácidos dicarboxílicos y monocarboxílicos por cromatografía líquido-líquido (CLAE) utilizando como patrón  $\epsilon$ -caprolactona.

Con la otra parte de la muestra se analiza el contenido en cobalto (III), empleando espectroscopía ultravioleta-visible, tras lo que se analizan los demás productos de reacción por cromatografía gas-líquido, empleando columnas capilares y como patrón interno triclorobenceno.

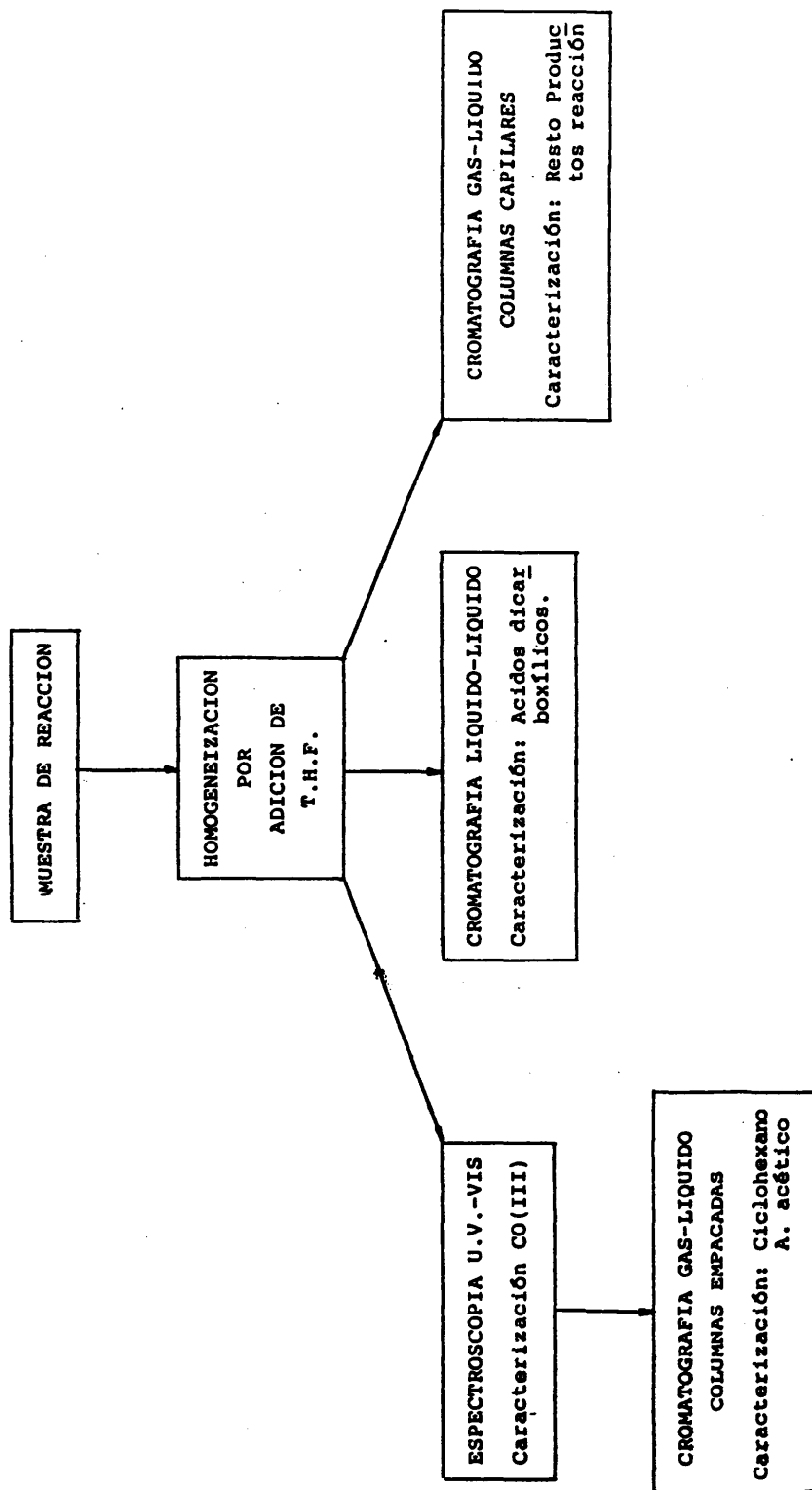


Fig. 7.- Esquema del tratamiento y análisis a los que se someten las muestras líquidas de reacción.

2.3.2.1.- Análisis de ciclohexano y ácido acético

El análisis de estos dos productos se llevó a cabo mediante cromatografía gas-líquido, empleando columnas empacadas, debido a que la elevada proporción en la que están presentes, frente a los compuestos intermedios de reacción, no hace aconsejable la utilización de columnas capilares para la cuantificación de todo el conjunto de productos, ya no solo porque sería necesario utilizar dos patrones internos en el análisis cuantitativo, sino porque además la separación conseguida entre ellos no es lo suficientemente apta para el análisis.

El tipo de relleno utilizado y las condiciones del método se detallan a continuación, mostrándose el cromatograma obtenido en la fig.3.



La columna y condiciones empleadas para esta caracterización son las siguientes.

Aparato: Hewlett-Packard modelo: 5710A  
detectores: Ionización de llama

Columna: Soporte sólido: Chromosorb W-AW  
Fase estacionaria: Polipropilenglicol 15%  
Longitud: 2 metros  
Diámetro interno: 1/8 pulgada  
Gas portador N<sub>2</sub> caudal: 30 cm<sup>3</sup>/min

Temperaturas: Portal de inyección: 250 °C  
Detectores: 250 °C  
Horno: Programada  
60 °C durante 2 minutos con posterior calefacción controlada a 4 °C/ minuto hasta 190 °C.

Cantidad inyectada: 1  $\mu$ l.

Trabajando en estas condiciones se logra un cromatograma, en el que aparecen los picos mostrados en la figura.8.

Pico 1    Ciclohexano  
Pico 2    Tetrahidrofurano  
Pico 3    Butironitrilo (patrón)  
Pico 4    Acido acético

Para el análisis cuantitativo se ha seguido la técnica de normalización interna, calculando el factor de respuesta cromatográfica de los compuestos a analizar relativa al de un "patrón" adicionado a la muestra.

Para el cálculo de los factores de respuesta, se preparan muestras sintéticas en el intervalo de concentraciones de reacción, haciendo posteriormente un análisis por regresión lineal de los re-

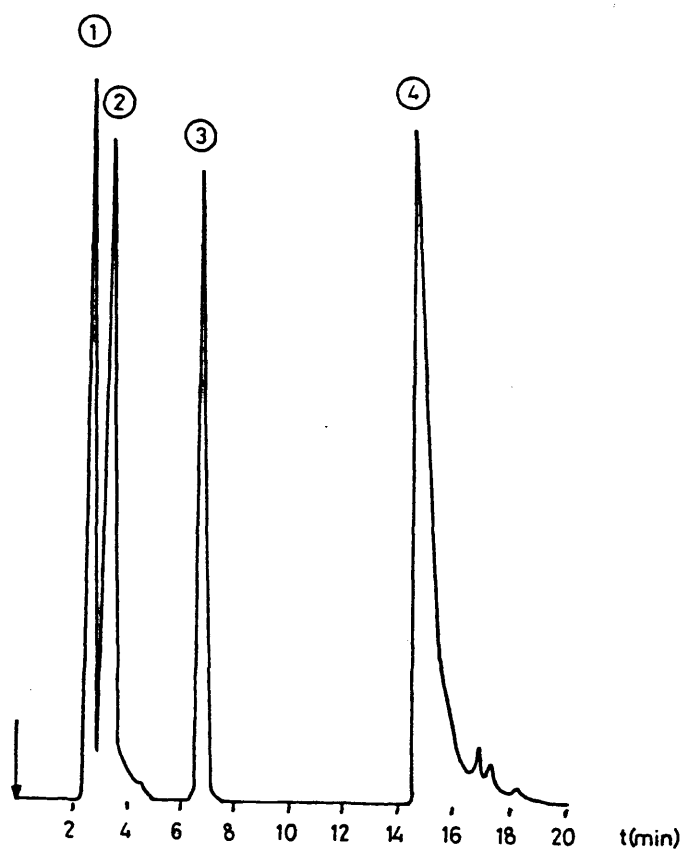


Fig. 8.- Cromatograma resultante según condiciones expuestas en apdo. 2.3.2.1. : 1-Ciclohexano; 2-Tetrahidrofurano(disolvente; 3-Butironitrilo (patrón); 4-Acido acético.

sultados, para el cálculo de los parámetros de la recta:

$$\frac{\text{Peso de compuesto}}{\text{Peso patrón}} = 0.0 + \text{pte.} \frac{\text{Area de compuesto}}{\text{Area de patrón}}$$

Para este análisis y utilizando como patrón butironitrilo se han obtenido los siguientes resultados:

<u>Compuesto</u>	<u>Ordenada origen</u>	<u>Pendiente</u>	<u>Coef. regresión (r<sup>2</sup>)</u>
Ciclohexano	0.0649	0.5635	0.9972
Acido acético	0.0738	3.1253	0.9992

La medida de las areas cromatográficas, se realiza con la ayuda de un integrador digital Hewlett-Packard modelo 3390A.

#### 2.3.2.2.- Análisis del contenido en Co(III) del catalizador.

El catalizador, adicionado inicialmente a la mezcla de reacción como acetato de Cobalto (II) tetrahidrato, sufre durante la reacción un cambio de valencia hasta el estado de oxidación superior, provocado por diferentes reacciones de oxidación-reducción que experimenta al interaccionar con los diferentes productos presentes en el medio. En bibliografía se ha puesto de manifiesto el papel fundamental que juega el catalizador, sobre el mecanismo de la oxidación (47) al poder actuar en las diferentes etapas iniciación propagación y terminación, pudiendo actuar en las mismas en los dos estados de valencia que puede presentar. Por lo tanto es de gran importancia tener caracterizado los cambios de valencia que este sufre durante la reacción, para poder estudiar su intervención y el papel que juega en este tipo de reacciones.

#### Método experimental.

Como ya se ha mencionado anteriormente, existen diferentes formas de caracterización de la forma oxidada del catalizador, Co(III) habiéndose elegido en la presente investigación, la técnica espectroscópica, debido a la sencillez y rapidez que la misma posee sobre el resto. Para ello se ha utilizado un espectrofotómetro ultravioleta-visible marca Perkin-Elmer modelo 552 de doble haz.

El análisis cuantitativo del Co(III), aprovecha la zona del espectro en la que este compuesto presenta un máximo de absorbancia, situada a la longitud de onda de 600 nm. (Fig. 9).

En bibliografía (48,49) se utiliza la longitud de onda de 652 nm para efectuar este análisis, debido a que es donde menor interferencia provoca la presencia simultanea de Cobalto (II) en las muestras. En la presente investigación se han elegido las longitudes de onda de 600 y 652 nm para efectuar el análisis, para lo cual se sabe que las disoluciones de acetato de cobalto (III) en ácido acético siguen la ley de Lambert-Beer (ecuación 1) en un intervalo de concentraciones de  $10^{-5}$  a  $10^{-1}$  M, que cubre totalmente el intervalo utilizado experimentalmente. (50).

$$\text{Absorbancia} = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

$\epsilon$  = coeficiente de absorción  $\text{l.cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 $c$  = concentración (moles/litro)  
 $l$  = espesor de la cubeta (cm)

El cálculo de los coeficientes de absorción molar a las dos longitudes de onda elegidas, se ha realizado experimentalmente mediante un análisis por regresión lineal de los valores de absorbancia medidas en disoluciones con diferentes concentración en acetato de Cobalto (III) caracterizadas por iodometría. Dado que este compuesto no es comercial, tuvo que ser sintetizado de acuerdo con el método propuesto por Heiba y cols. ( 51 ).

ABSORBANCIA

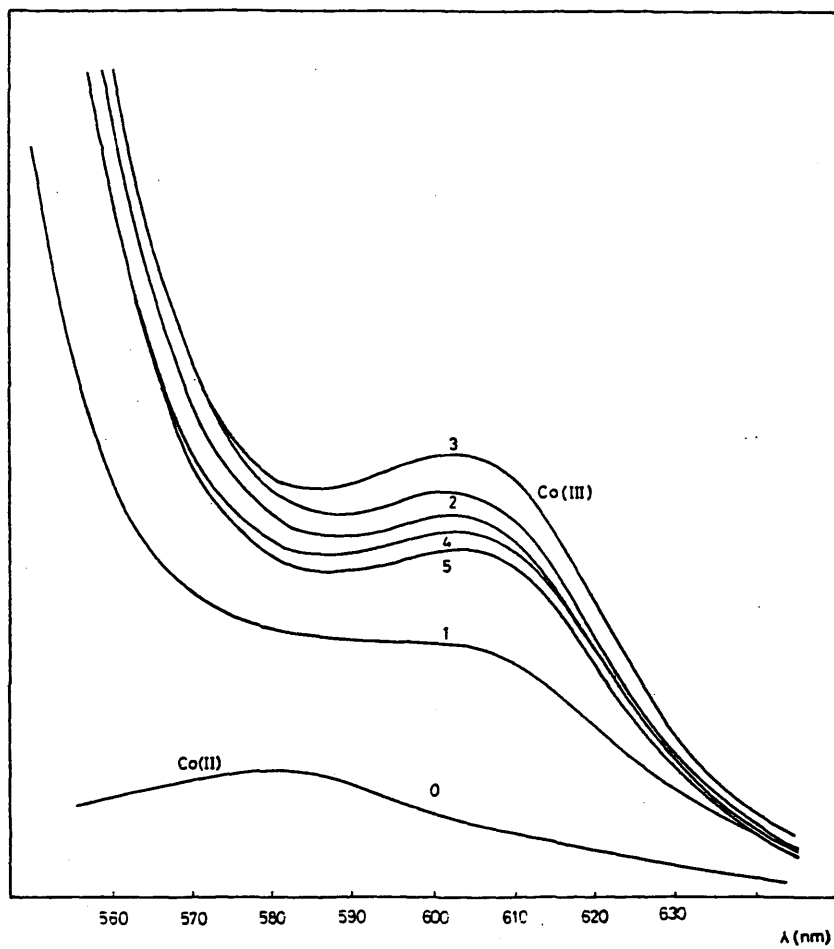


Fig. 9.- Espectros U.V. de muestras de reacción tomadas a diferentes tiempos.

Los valores encontrados experimentalmente para los mismos son los siguientes:

$$\epsilon_{600 \text{ nm}} = 209 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{652 \text{ nm}} = 160 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

#### 2.3.2.3.- Análisis por cromatografía líquido-líquido.

El análisis de las muestras de reacción por cromatografía líquido-líquido presenta una ventaja fundamental frente a la cromatografía de gases ya, que no se necesita vaporizar la muestra para su análisis. Con ello, su empleo solucionará en teoría los problemas asociados en el análisis de muestras que contengan compuestos con baja presión de vapor y de aquellos compuestos inestables térmicamente.

Estas ventajas, que harían de esta técnica la ideal para el tipo de muestras que se obtienen en esta reacción, se enfrenta con el hecho de que los detectores comerciales no sean lo suficientemente sensibles como para analizar todo tipo de compuestos. En la presente investigación, el empleo de un detector "ultravioleta", hace imposible la detección de todos aquellos compuestos que no absorban o lo hagan debilmente en la zona del espectro ultravioleta-visible, ésto, unido al hecho de la pequeña concentración en la que algunos de ellos están presentes, ha dado como resultado que este análisis se haya utilizado unicamente para la cuantificación de los ácidos dicarboxílicos, aunque existan en el cromatograma resultante, una serie de picos cuya utilización está supeditada a su caracterización cualitativa. Todo esto ha hecho que sea necesario complementar este análisis con el de cromatografía de gases, técnica mucho más sensible para el tipo y los niveles de concentración en el que están presentes los compuestos a caracterizar.

#### Método analítico.

El aparato utilizado para el análisis ha sido un cromatógrafo de líquidos "Perkin Elmer" modelo LC75, con detector ultravioleta de longitud de onda variable y dotado de sistema de programación de concentración de disolventes.

El tipo de cromatografía elegida, ha sido la de reparto en fase reversa, utilizando como disolventes acetonitrilo y tampón de fosfato potásico a pH 3,8.

La longitud de onda del detector empleada para el análisis, ha sido de 210 nm, en la que presentan el máximo de absorción los ácidos carboxílicos alifáticos y en la que absorben con mayor intensidad otros compuestos oxigenados. No se eligió una longitud de onda menor a causa de los problemas de deriva en la línea de base provocados por el cambio de composición de los disolventes empleados para la elución de la muestra.

La elección de los disolventes se ha realizado en función de que presentara la mínima absorción para la longitud de onda empleada en cuanto al disolvente orgánico, (acetonitrilo), y el tampón y pH elegidos con el fin de mantener en forma no ionizada los ácidos carboxílicos y así evitar la presencia de "colas" en los picos correspondientes y en cuanto a la optimización de la separación entre ellos.

La elución de la muestra se ha realizado mediante una programación en la composición de los disolventes, ya que la utilización de una composición fija alargaba excesivamente el análisis, estableciendo el gradiente óptimo para obtener la mayor resolución de los "picos" resultantes.

El resumen de las condiciones elegidas, se recoge en la tabla 3. y el cromatograma resultante en la figura 10.

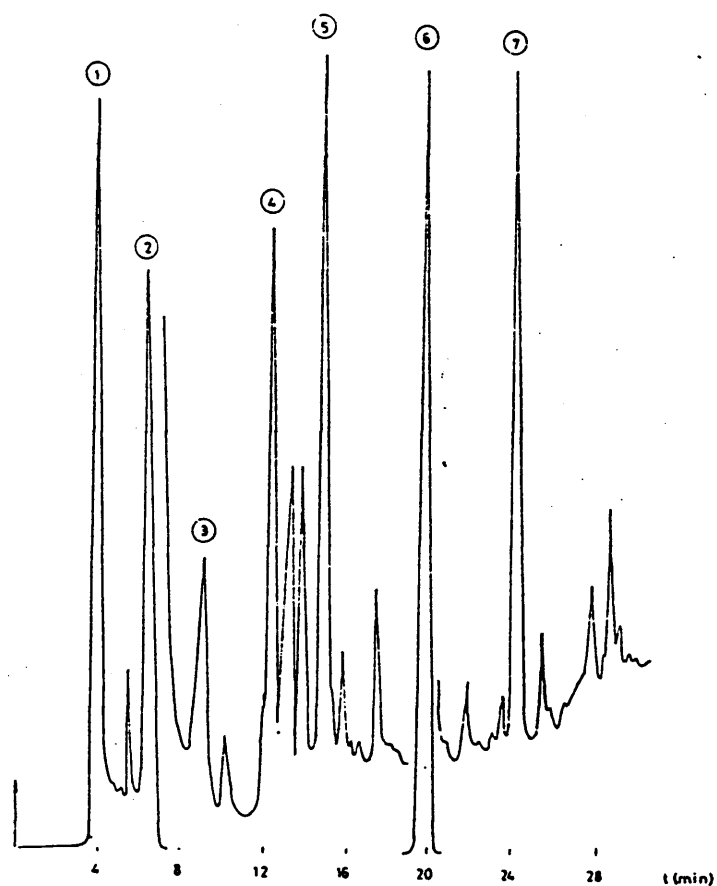


Fig. 10.- Cromatograma resultante según el análisis por C.L.A.E.:  
1-catalizador; 2-ácido acético; 3-ácido butanodioico (ác. succínico); 4-desconocido; 5-ác. pentanodioico (ác. glutárico); 6-ác. hexanodioico (ác. adípico); 7-  $\epsilon$ -caprolactona (patrón interno).



El análisis cualitativo se ha realizado por comparación de tiempos de retención y adición de patrones a la muestra problema, así como la comparación de espectros ultravioleta de los "picos" con el de los patrones que coincidían en tiempo de retención.

Para el análisis cuantitativo se ha seguido de nuevo la técnica de "normalización interna", utilizando como patrón,  $\epsilon$ -caprolactona compuesto presente como subproducto de reacción, pero dada su escasa concentración y dado que se analiza por otro método previamente, se eligió el mismo por motivos de separación entre picos. Los factores de respuesta (calibrado) se han obtenido de igual forma a la descrita en el apartado 2.3.2.1. y los resultados se resumen en la tabla 3.

COMPUESTO	ORDENADA EN EL ORIGEN	PENDIENTE ORDENADA ORIGEN	COEF. REGRESION ( $r^2$ )
Acido Acético	-0.1975	1.0338	0.9964
Acido Butanodioico	0.0076	0.9599	0.9913
Acido Pentanodioico	0.0026	0.8991	0.9440
Acido Hexanodioico	-0.02	0.8748	0.9976

TABLA 3.- Factores de respuesta relativas del ácido acético y ácidos dicarboxílicos, en el análisis por cromatografía líquida. Patrón interno ( $\epsilon$ -caprolactona).

2.3.2.4.- Análisis por cromatografía de gases. Con columnas capilares.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la cromatografía de gases es la técnica más generalizada para el análisis de esta reacción, pero el empleo de columnas empacadas, hace que sean necesarios al menos tres análisis para la caracterización de sus componentes. Con el empleo de columnas capilares únicamente es necesario un análisis para la caracterización de los mismos componentes, dada la gran resolución que se logra con su empleo y la gran variedad de compuestos al que son aplicables. Antes de la utilización de estas columnas se trabajó con columnas empacadas descritas en bibliografía, no obteniéndose los resultados apetecidos debido a la interferencia que provoca el ácido acético en el cromatograma resultante, al estar este compuesto presente en elevada concentración e interferir así con compuestos de reacción que se eluían a tiempos de retención próximos como el caso de ciclohexanol y ciclohexanona.

Para el desarrollo del método se han probado tres tipos de columnas diferentes siendo la que tiene como fase estacionaria fenilmetilsilicona con la que mejores resultados se obtiene. Las condiciones y características del método analítico se resumen en la tabla 4 y el cromatograma resultante en la figura 10.

El análisis cualitativo se ha realizado por comparación de los tiempos de retención de los picos con el de los correspondientes patrones, confirmandose además por espectrometría de masas. De esta forma se han logrado caracterizar un total de 13 compuestos, de los 26 picos presentes en el cromatograma (tabla 5).

El análisis cuantitativo se ha realizado al igual que en otros apartados por normalización interna, eligiéndose en este caso como patrón triclorobenceno. Los factores de respuesta de los diferentes compuestos se recogen en la tabla 6.

Cromatógrafo marca Hewlett-Packard modelo 5790A

Detector de ionización de llama

Gas portador utilizado, Helio

Columna: Fase estacionaria: Fenilmetilsilicona

Anchura de la capa: 0.17  $\mu$ m

Diametro interno: 0.32 mm

Longitud: 25 metros

Material: sílice fundida

#### CONDICIONES

Caudal gas portador: 1 ml/min

Presión de columna: 20 psi.

Inyección: 2  $\mu$ l

Forma de inyección: Splitt, relación 50:1.

Temperatura portal de inyección: 250 °C

Temperatura del detector: 250 °C

Temperatura del horno programada.

Manteniendo 50 °C durante 2 minutos, con posterior calefacción a razón de 8.5 °C/minuto hasta llegar a 230 °C manteniendose esta temperatura hasta final del análisis.

Duración del análisis: 30 minutos

Tabla 4.- Condiciones del método de análisis por C.G.L.-columnas capilares.

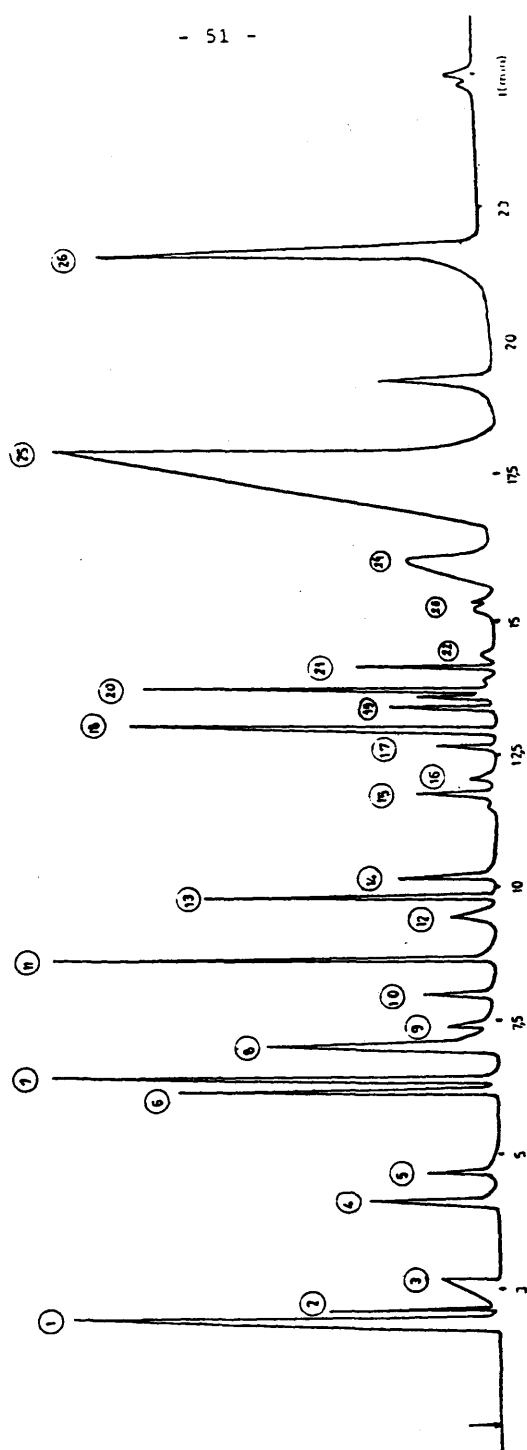


Fig. 11.- Cromatograma resultante del análisis de las muestras de reacción por C.G.L.-  
columnas capilares. (numeración según Tabla 5).

<u>PICO N°</u>	<u>NATURALEZA</u>	<u>TIEMPO DE RETENCION</u> (min)
1	Tetrahidrofurano	2.50
2	Ciclohexano	2.76
3	Acido acético	3.16
4	Desconocido	4.78
5	Desconocido	5.11
6	Ciclohexanol	6.50
7	Ciclohexanona	6.74
8	Acido Pentanoico	7.31
9	Desconocido	7.50
10	Desconocido	8.07
11	2 hidroxiciclohexanona	8.67
12	Acido hexanoico	9.48
13	Acetato de ciclohexilo	9.70
14	γ-valerolactona	10.15
15	Desconocido	11.64
16	ε-caprolactona	11.96
17	Desconocido	12.39
18	Triclobenceno	12.64
19	Impureza triclorobenceno	13.13
20	Desconocido	13.38
21	Desconocido	13.89
22	Desconocido	14.12
23	Desconocido	15.24
24	Desconocido	16.39
25	Acido adípico	18.33
26	Hemialdehido adípico	22.92

Tabla 5.- Compuestos identificados, junto con los tiempos de retención, obtenidos por C.G.L.-columnas capilares.

COMPUESTO	PENDIENTE	ORDENADA ORIGEN	COEFICIENTE REGRESION
Ciclohexano	0.3269	----	0.9875
Acido acético	2.0950	0.1030	0.9563
Ciclohexanol	0.6036	0.0012	0.9967
Ciclohexanona	0.5977	0.0018	0.9952
Acido pentanoico	0.9088	0.0228	0.9920
2 hidroxiciclohexanona	0.7845	0.0052	0.9996
1,2 ciclohexanodiona	1.2154	0.0017	0.9944
Acido hexanoico	0.6082	0.0779	0.9958
Acetato de ciclohexilo	0.5314	0.0001	0.9990
δ-valerolactona	1.2162	0.0104	0.9944
ε-caprolactona	0.8347	0.0041	0.9951

Tabla 6.- Factores de respuesta cromatográfica de los compuestos identificados en el análisis por C.G.L.-columnas capilares, utilizando como patrón interno triclorobenceno.

#### 2.4.- DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO

En este apartado se describe el procedimiento experimental seguido en la realización de todos los ensayos efectuados.

En primer lugar, se adicionan a la vasija del reactor los componentes de la mezcla de reacción previamente pesados, de tal forma que el volumen total sea de  $200\text{ cm}^3$ . Esta mezcla estará compuesta por ciclohexano, ácido acético, metiletilcetona y acetato de cobalto tetrahidrato. A continuación se coloca la junta metálica de cierre, se ajusta la parte superior del reactor y se atornillan las tuercas de la brida por la que se unen ambas partes.

Una vez realizada esta operación y tras unir las conducciones de salida de gases al refrigerante, se coloca la correa en las poleas del motor y sistema de agitación del reactor. Posteriormente se instala el estator del tacómetro, uniéndose por último la conducción de alimentación de gases.

A continuación se pone en marcha la agitación a la velocidad deseada, presurizándose el sistema con nitrógeno hasta la presión de trabajo, momento en el que se inicia la calefacción del sistema esperando hasta que se logre alcanzar la temperatura de operación y ésta permanezca constante. Una vez conseguido esto se corta la alimentación de nitrógeno y se comienza la adición de aire, seleccionando el caudal de salida de gases en el valor deseado. Este momento se considera tiempo cero de reacción.

A partir de este momento, se analiza la corriente gaseosa a intervalos de 7 minutos. La reacción presenta un periodo de inducción, cuya duración se establece de forma precisa por este análisis y viene determinado por el instante en que comienza la absorción de oxígeno, proceso que va unido con el comienzo de la emisión de  $\text{CO}_2$ .

A intervalos regulares de 20-30 minutos se toman muestras líquidas de 1-2 cm<sup>3</sup> mediante el sistema dispuesto para este uso.

La duración de las reacciones depende de las concentraciones iniciales de reactivos considerandose que ésta ha finalizado cuando cesa la absorción de oxígeno o emisión de dióxido de carbono. (desaparición del pico de CO<sub>2</sub>), estando comprendido el tiempo de reacción entre 8 y 9 horas.

Una vez que la reacción ha finalizado se corta el paso de aire, se interrumpe la calefacción y se enfría la mezcla de reacción, mediante el paso de agua a través del serpentín del reactor, hasta que la temperatura de la mezcla reaccionante alcanza 20-30 °C, momento en el que se comienza la despresurización hasta la presión atmosférica. Conseguido esto, se desmonta el sistema, precediendo en forma inversa a la seguida en el montaje.

La mezcla de reacción se recoge en un erlenmeyer y se procede a su pesada, anotándose su resultado. Finalizada esta operación se realiza la limpieza del reactor y de las conducciones de gases, llevándose a cabo ésta por diversos lavados con agua caliente y ácido acético. Esta operación ha de ser cuidadosa, dado el gran efecto que puede provocar cualquier producto sobre la reacción. A continuación se seca cuidadosamente, estando listo para la realización del siguiente experimento.

A las muestras líquidas tomadas durante la reacción, (en un número de 13-15) se les somete a los análisis especificados en apartados anteriores y se analizan en el menor tiempo posible, manteniéndose hasta ese instante congeladas, para evitar de esta forma la posible evolución de las mismas.



### 3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### 3.1.- CRITERIOS EMPLEADOS PARA DETERMINAR EL INTERVALO DE LAS VARIABLES DE OPERACION.

La determinación del intervalo de operación de las variables del proceso, no puede realizarse únicamente en función de los resultados obtenidos previamente para la conversión de ciclohexano y rendimiento en ácido adípico. El hecho de que se logren resultados similares para condiciones iniciales muy diferentes hace pensar que las principales investigaciones se han encaminado a obtener relaciones entre el rendimiento y las principales variables, mediante un diseño de experimentos, sin fijarse en absoluto en otros aspectos de gran importancia práctica, que llevan a la obtención de estos resultados. Además, pequeñas modificaciones en las variables, dan lugar a grandes variaciones tanto en la conversión como en el rendimiento.

Por ello, el estudio del sistema debe efectuarse dentro de un intervalo de las variables de operación, elegido después de conocer los fenómenos que acompañan a las reacciones químicas, para así poder asimilar los efectos que causan las diferentes variables, a un origen determinado ya sea de naturaleza física y/o química.

##### 3.1.1.- Información bibliográfica.

De los estudios bibliográficos consultados (27-29) se desprende que las principales variables que rigen el proceso son, la

temperatura y la concentración de catalizador, variables íntimamente relacionadas. Para la temperatura se da un intervalo de operación entre 75 y 110 °C, pero todas las patentes consultadas, operan luego en uno más estrecho: 90 - 95 °C.

El catalizador utilizado en la mayoría de los casos es acetato de cobalto (II) tetrahidrato. La elevada concentración con la que trabaja, comparada con la utilizada en los procesos de obtención de ciclohexanol-ciclohexanona, se cita como la clave del éxito de este proceso (29). Las concentraciones utilizadas, normalmente están relacionadas con la concentración de ciclohexano inicial y cubren un intervalo desde 0.001 M hasta 0.2 M.

Esta reacción presenta un periodo de inducción que puede llegar a tener un valor de 6 - 7 horas. Para acortar este tiempo se utiliza un promotor que acelera el proceso de oxidación, y dependiendo de la concentración, el periodo de inducción resultante, se verá en mayor o menor medida disminuido. Se han utilizado diferentes tipos de sustancias para este fin, generalmente productos fácilmente oxidables y cuya oxidación conduzca preferentemente a alguno de los productos involucrados en la oxidación. De esta forma, sustancias tipo son: Ciclohexanona (53), metil etil cetona (54), acetaldehído (28), etc... Las concentraciones utilizadas están relacionadas con el ciclohexano inicial y su intervalo de operación se fija entre el 0.3 y 3% del ciclohexano a oxidar.

La concentración inicial de ciclohexano se fija en función de la conversión final obtenida, de esta forma para que se logren conversiones aceptables (superiores al 10%) la relación inicial ácido acético: ciclohexano ha de ser al menos de 1.5:1 y el límite superior viene fijado por el rendimiento de producto por unidad de volumen del reactor que hace que este sea muy pequeño para relaciones superiores a 7:1. (27).

Sobre la presión de trabajo, el intervalo de operación es muy amplio, de tal forma que la presión total sea la suficiente para mantener la mezcla en fase líquida y la presión parcial de oxígeno sea de al menos 3 psi. (0.34 atm).

Seleccionando los niveles de las variables entre los límites anteriores se obtienen conversiones de ciclohexano próximas al 100% y rendimientos en ácido adípico del orden del 70%.

### 3.1.2.- Análisis del sistema de reacción.

Para poder describir las diferentes transformaciones que ocurren en el transcurso de una reacción química, se ha de tener un pleno conocimiento de todos los fenómenos que puedan estar involucrados durante la misma para poder dar así un tratamiento adecuado a los resultados experimentales.

En este sistema al estar involucradas una fase gas que contiene el agente oxidante  $-O_2-$  y una fase líquida con el sustrato a oxidar, se establecerá un proceso de transferencia de materia cuya velocidad podrá limitar o no la de evolución del proceso global, siendo necesario utilizar respectivamente un tratamiento heterogéneo o pseudohomogéneo para interpretar los resultados experimentales (12).

Ahora bien, atendiendo a la fase líquida y teniendo en cuenta las propiedades físicas de los productos que van a formar parte de ella se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- El proceso utiliza como catalizador una sal de cobalto, generalmente de acetato, producto sólido (P.F. 140 °C) cuya solubilidad es parcial en la mezcla de reacción.
- Como principal producto de reacción se obtiene ácido adípico, compuesto sólido (P.F. 151 °C) presentando también una solubilidad parcial en la mezcla de reacción.

--- Por último, en la reacción se produce como subproducto agua, compuesto que es prácticamente insoluble en ciclohexano, pudiéndose utilizar además como aditivo inicial en la mezcla a oxidar.

Por lo tanto y dependiendo de las condiciones de operación, en el proceso pueden coexistir las siguientes fases: Gas-líquido caso más favorable, o bien pueden llegar a aparecer hasta cuatro fases durante el transcurso del mismo y haciendolo de forma progresiva como se verá mas adelante, desde la gas-líquido de partida, pasando por una gas-líquido-sólido, hasta conseguir en el caso más desfavorable la aparición de gas-líquido-líquido-sólido.

Dado el número elevado de fases que pueden estar presentes en el medio de reacción y la importancia que tienen en el transcurso del proceso, se hace necesario realizar un estudio pormenorizado, en el que se lleguen a establecer las condiciones en las que se pueden producir estos fenómenos.

#### 3.1.2.1.- Solubilidad del catalizador.

El acetato del cobalto (II) se presenta comercialmente en la forma de sal tetrahidratada, siendo este producto el que se ha utilizado en la presente investigación.

Dado que este compuesto es prácticamente insoluble en ciclohexano, para la evaluación de la solubilidad en la mezcla inicial, se han considerado en principio el ácido acético y agua como los principales agentes solubilizantes, calculandose posteriormente la solubilidad en las mezclas con ciclohexano. El considerar el agua en este apartado se debe a que puede formar parte de la mezcla inicial y

además por el efecto tan marcado que su presencia provoca en la solubilidad del acetato de cobalto.

Aunque la solubilidad de esta sal en ácido acético glacial es elevada, las disoluciones concentradas evolucionan, precipitando la forma no hidratada al cabo del tiempo (63). Este hecho se explica por la deshidratación que ejerce el ácido acético anhidro sobre las especies hidratadas del catalizador, formándose la especie anhidra cuya solubilidad es muy reducida.

Debido a que este fenómeno se puede presentar durante la realización de los experimentos, dado que el tiempo que transcurre desde la adición de reactivos hasta el comienzo de la reacción puede llegar a ser del orden de 2 horas, se ha estudiado la solubilidad de la forma anhidra en estos disolventes. Esta información se encuentra en bibliografía, habiéndose realizado estos estudios a 25 °C (63) y 80 °C (64).

En la figura 12 se describe el sistema ternario formado por ácido acético - agua - acetato de cobalto, pudiéndose apreciar en él la influencia positiva que ejerce el agua sobre la solubilidad del acetato de cobalto. Este hecho se explica atendiendo a la formación de especies hidratadas en disolución, formadas por intercambio de  $\text{AcOH}$  ó  $\text{AcO}^-$  con  $\text{H}_2\text{O}$  (63).

Mediante el punto de corte de la curva de solubilidad con la recta que une el vértice correspondiente al ácido acético y el punto correspondiente al acetato de cobalto tetrahidratado, se obtiene la solubilidad de esta sal en ácido acético (Fig. 13), que resulta ser de 0.721 moles de acetato por litro de disolución.

0.187 gr de  $(\text{AcO})_2 \text{Co} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  / gr de  $\text{AcOH}$

0.201 gr de  $(\text{AcO})_2 \text{Co} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  / ml de  $\text{AcOH}$

Con este dato y suponiendo que la solubilidad en ciclohexano es nula se puede calcular la solubilidad en las mezclas ciclohexano-ácido acético a partir de la ecuación propuesta por J.M. Pransnitz. (65).

$$\ln x_{1,M} = x_1 \cdot \ln (x_2)_1 + x_3 \cdot \ln (x_2)_3 - \alpha_{13} \cdot x_1 \cdot x_3$$

donde  $x_1$  fracción molar del disolvente i  
 $(x_2)_i$  solubilidad del soluto en el disolvente puro i (gr/l).  
 $\alpha_{13}$  parámetro de interacción entre disolventes (66).  

$$\alpha_{13} = \frac{(\delta_1 - \delta_3)^2 (v_1 + v_3)}{2 RT}$$
  
 $\delta_i$  parámetro de solubilidad (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>  
 $v_i$  volumen molar  
 $R$  cte gases cal/mol °K  
 $T$  temperatura (°K)  
 $i$  Componente de presión de vapor menor en las condiciones de operación.

Esta expresión ha sido desarrollada para mezclas cuyos componentes sean apolares. En el caso de que esto no se cumpla, se introduce una modificación en el cálculo del parámetro de solubilidad (66) para aquellos componentes polares, para los que se define dicho parámetro por la expresión siguiente (67).

$$\delta_i = \frac{\bar{c}_i}{1.772 \log (\bar{\delta}_i - 2.1) - 0.509}$$

Los resultados a que se llega con el empleo de la expresión anterior, se han recogido en la Tabla 7. En la figura 14 se ha representado la concentración máxima de catalizador que se puede al-

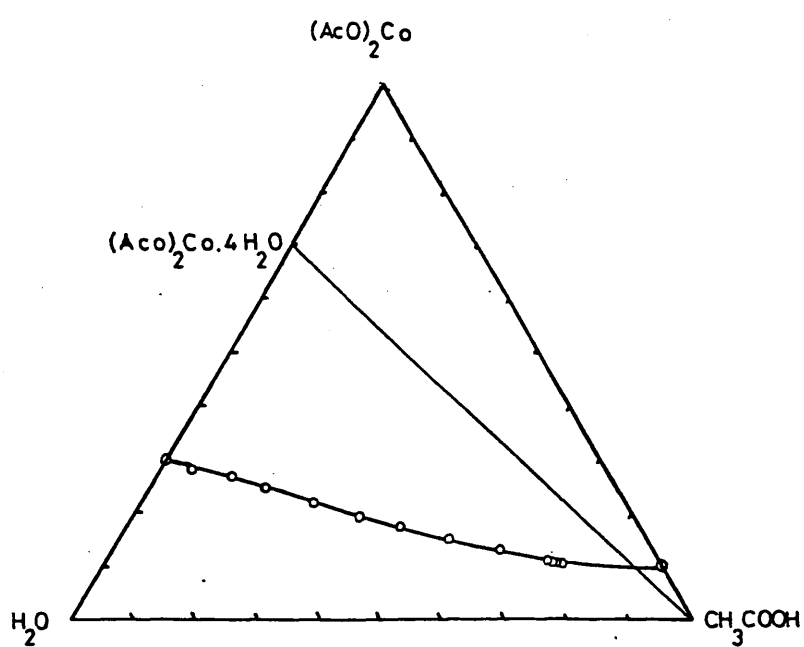


Fig. 12.- Diagrama de solubilidad del acetato de cobalto, en ácido acético-agua. (64).

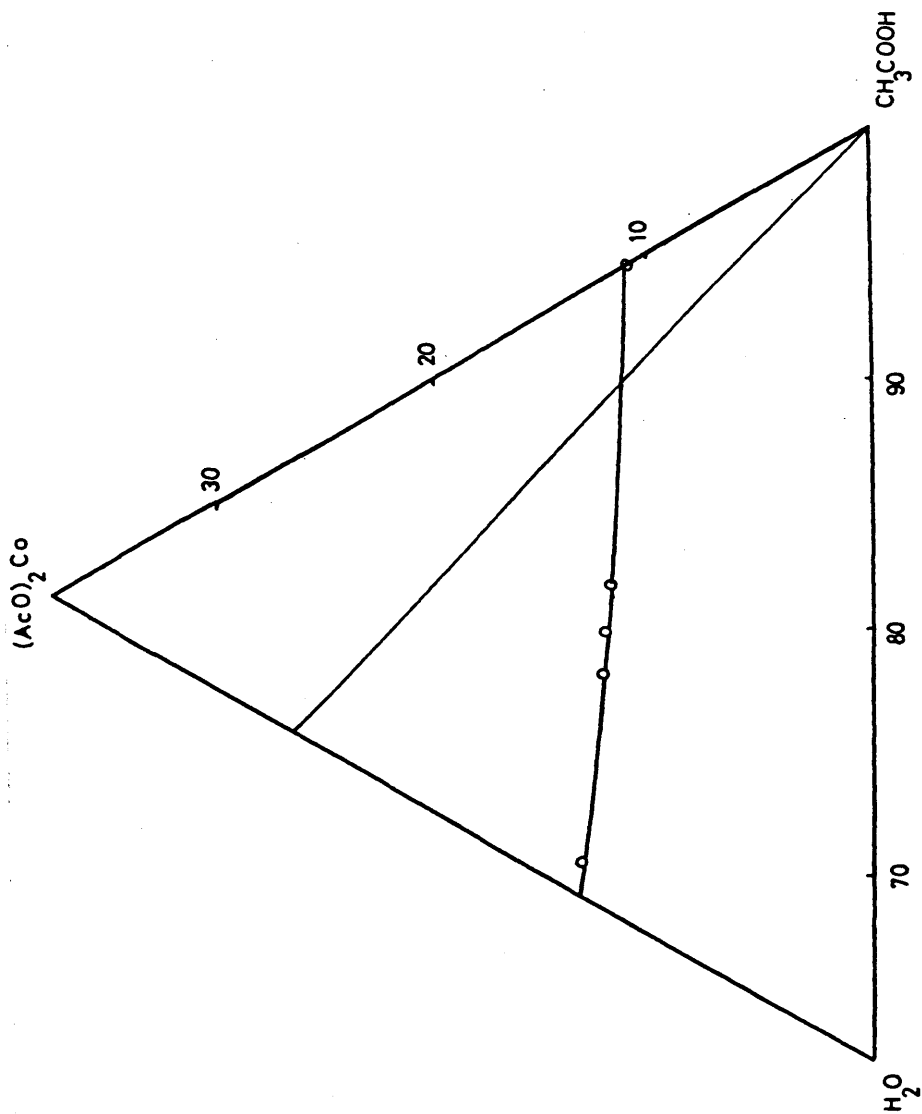


Fig. 13.- Obtención gráfica de la solubilidad del acetato de cobalto tetrahidratado en ácido acético.



canzar para distintas concentraciones iniciales de ciclohexano, y en ella se puede observar que para poder trabajar con la concentración mayor de catalizador que utilizan en bibliografía (0,2 M) se ha de utilizar una concentración de ciclohexano inicial como máximo de 3.9 M.

Los niveles de concentración máxima de catalizador se seleccionan con los datos de la figura 14. Debido a que en la reacción se forma agua, a medida que transcurre la reacción aumenta la solubilidad del catalizador.

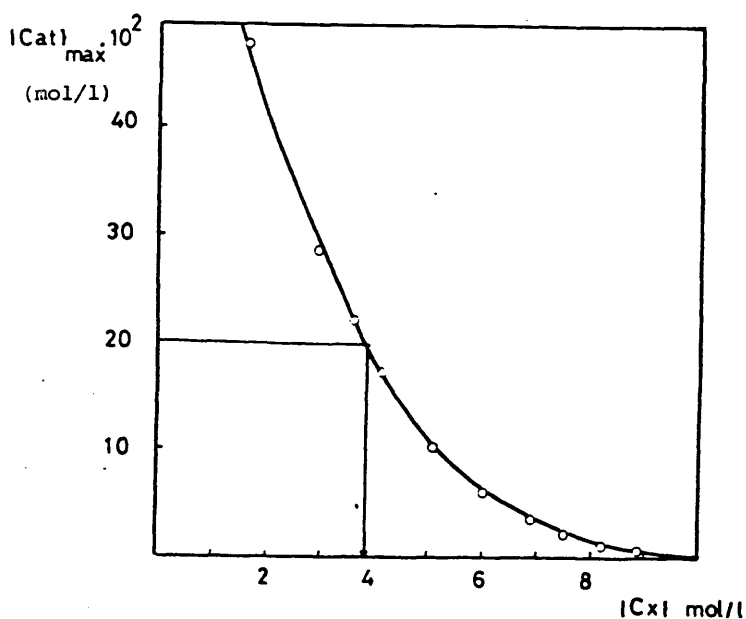


Fig. 14.- Concentración máxima teórica de catalizador solubilizada en función de la concentración inicial de ciclohexano.

Fracción molar ácido acético	Solubilidad acetato de cobalto gr/l	Concentración catalizador mol/l	Concentración ciclohexano mol/l
0.1	1.7189	0.0076	8.784
0.2	2.9472	0.0118	8.19
0.3	5.0404	0.0202	7.56
0.4	8.5985	0.0345	6.85
0.5	14.6316	0.0588	6.06
0.6	24.8349	0.0997	5.17
0.7	42.0474	0.1689	4.14
0.75	54.7148	0.2197	3.6
0.8	71.0101	0.2852	2.97
0.9	119.6206	0.4804	1.61

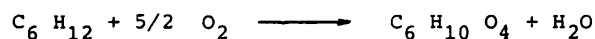
Tabla 7.- Solubilidad teórica del catalizador, en función de la concentración inicial de ciclohexano.

3.1.2.2.- Equilibrio entre la fase líquida y las fases formadas en el proceso.

Como se ha puesto de manifiesto en el apartado 3.2. durante el transcurso de la reacción existe la posibilidad de formación de varias fases provocada por la formación de agua y ácido adípico en el proceso de oxidación.

Dada la elevada selectividad y conversión que se logra para el ácido adípico (29) y la baja concentración de los productos intermedios de reacción, este estudio se podía simplificar a la caracterización del sistema cuaternario formado por los compuestos presentes de forma mayoritaria y por los causantes potencialmente de la aparición de fases en equilibrio (Ciclohexano, ácido acético, agua y ácido adípico), si se considera que la acción de los intermedios es despreciable sobre el equilibrio.

La evolución que experimenta el sistema, estaría representada únicamente por la reacción



en la que un mol de ciclohexano se transforma en un mol de ácido adípico y un mol de agua.

De esta forma la evolución de cualquier mezcla ciclohexano-ácido acético, quedaría incluida en un plano del sistema cuaternario formado por la arista que representa la mezcla de partida y como vértice el punto de la arista agua-ácido adípico que representa la mezcla equimolecular entre ellas (Fig.15). A este plano se le denominará "PLANO DE REACCION".

Es decir, partiendo de una mezcla con una fracción molar de ácido acético "x" se obtendría por la oxidación total de la misma una mezcla de composición "1-x" en ácido adípico, "1-x" en agua y "x" en ácido acético, o lo que es lo mismo con una fracción molar en ácido acético de "x/2-x".

La unión de estos puntos, daría lugar a una recta que informaría de las diferentes composiciones por la que atraviesa la mezcla inicial hasta su total conversión, denominándose a la misma "CAMINO DE REACCION". (Fig-16).

Por lo tanto, una vez caracterizados los posibles equilibrios existentes dentro del "plano de reacción", se podrá saber a priori de que forma (homogénea o heterogénea) se ha llevado a cabo la reacción, sin más que observar las zonas por las que atraviesa el "camino de reacción".

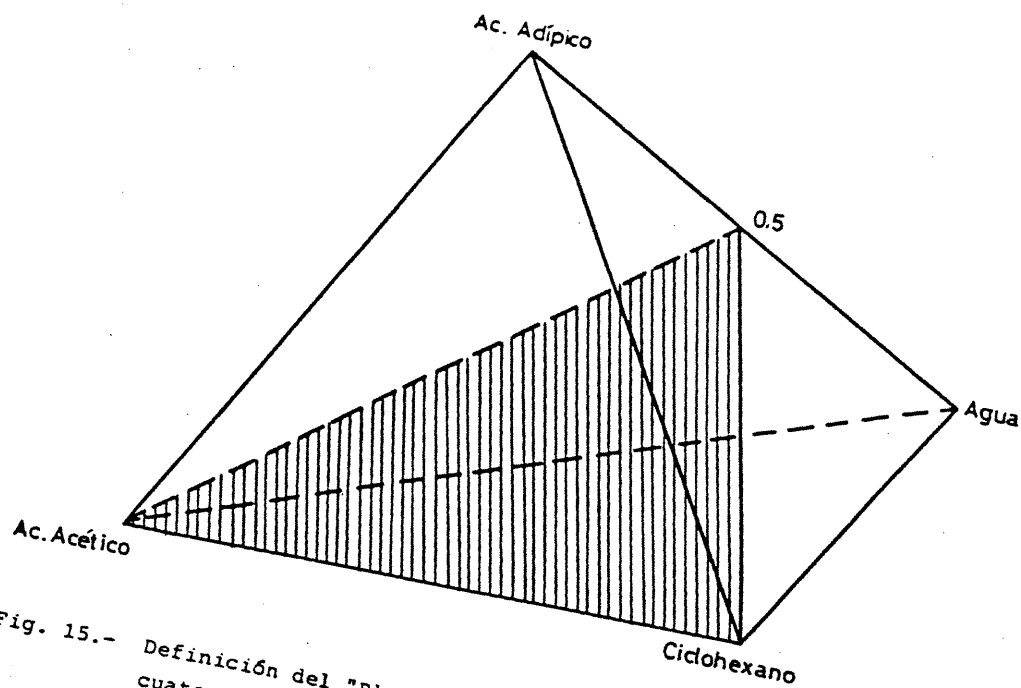


Fig. 15.- Definición del "plano de reacción" dentro del sistema cuaternario: Ciclohexano-água-ác. acético-ác. adípico.

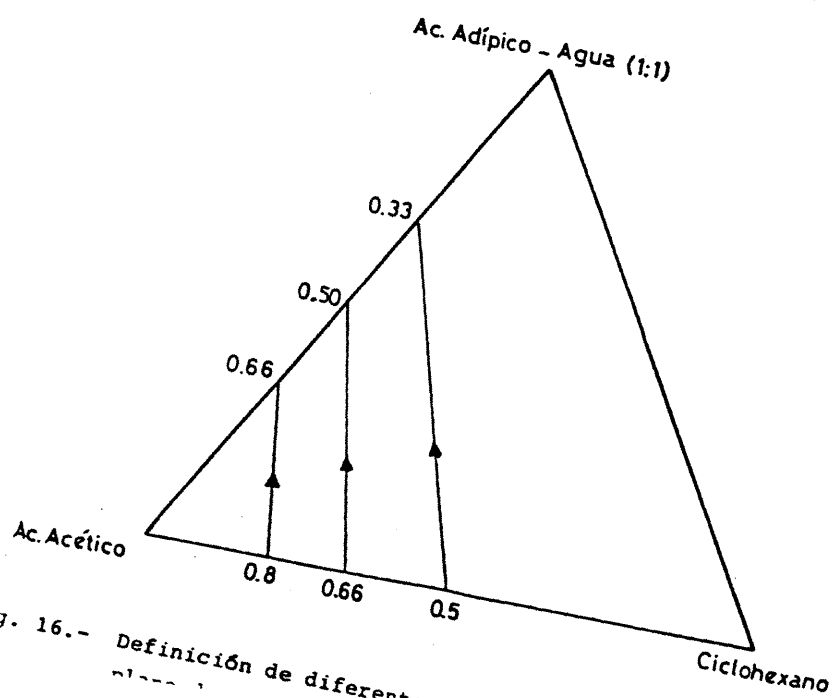


Fig. 16.- Definición de diferentes "caminos de reacción" en el plano.

En bibliografía no se encuentra caracterizado este sistema cuaternario, estando únicamente descrito el correspondiente al equilibrio ternario entre el ácido acético -ciclohexano-agua<sup>(15)</sup>, por lo que se procedió al estudio experimental de dicho sistema, para lo cual se tuvieron que caracterizar los diferentes equilibrios ternarios que forman los compuestos mencionados (caras del tetraedro) además del correspondiente al plano de reacción. Este trabajo se encuentra recogido en (68). El denominado plano de reacción se determinó a una temperatura de 65 °C, (Fig.17) y en el se pueden apreciar la existencia de tres zonas: una homogénea, otra bifásica líquido-sólido, y por último una trifásica líquido-líquido-sólido. La zona homogénea está delimitada por la curva que partiendo del vértice correspondiente al ciclohexano, finaliza en un punto de la arista ácido acético - (ácido adípico/agua). Este último punto es el que va a determinar la relación máxima ciclohexano: ácido acético inicial, cuyo camino de reacción va a seguir un transcurso homogéneo según y como se ha definido el mismo. A 65 °C ésta resulta ser de 1 : 10,1.

Por razones de tipo experimental, el plano de reacción no pudo ser caracterizado a 95 °C, (temperatura de trabajo del proceso de oxidación) por lo que se realizó una extrapolación de los resultados anteriores a esta temperatura.

Para realizar ésta y dado que como se ha mencionado anteriormente, el punto que delimita la relación máxima ciclohexano: ácido acético, es el situado en la arista ácido acético- (ácido adípico/agua), y éste resulta del corte de dicha arista con el plano correspondiente al equilibrio ácido acético-agua-ácido adípico, se procedió al cálculo de dicho equilibrio a la temperatura de 95 °C, calculandose posteriormente el citado punto de corte. Operando de esta forma se obtuvo un valor para la relación máxima de ciclohexano: ácido acético de 1 : 2,2 y por lo tanto operar con relaciones superiores a la mencionada, daría como resultado, el que la reacción procediera de forma heterogénea.

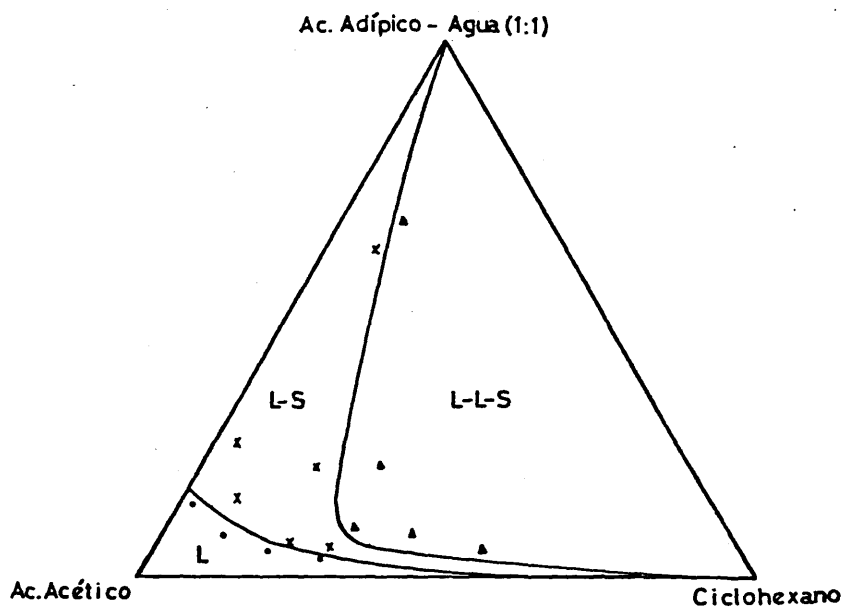


Fig. 17.- Plano de reacción experimental a 65°C (68).

Cualitativamente el hecho de que el proceso de oxidación posea un camino heterogeneo, provocaría un comportamiento completamente diferente al que poseería una reacción cuyo camino fuera homogeneo. En primer lugar, si el camino de reacción atraviesa la zona de equilibrio líquido-sólido, tendría como consecuencia la precipitación del ácido adípico. Esta precipitación no ocasionaría un gran efecto sobre la reacción, al ser este compuesto el producto final de reacción. Solo en el caso de que esta estuviera acompañada por la precipitación del catalizador, modificaría el transcurso de reacción.

En el caso de que el camino de reacción atravesase la zona de equilibrio líquido-líquido-sólido, el comportamiento del proceso se vería afectado en gran medida. Al formarse dos fases líquidas, una de ellas sería rica en ciclohexano y la otra en ácido acético-agua, y por tanto el catalizador se tendería a disolver casi totalmente en fase rica en ácido acético-agua, quedando la otra fase, rica en ciclohexano, con una concentración prácticamente nula del mismo. Debido a esto, la reacción únicamente tendría lugar en la fase que contuviera el catalizador, y al ser ésta la fase deficitaria en ciclohexano, tendría lugar un proceso de transferencia del mismo entre ambas, con lo que el comportamiento y tratamiento cinético se verían ampliamente modificados.

Por consiguiente, para tener la seguridad de que solo exista una fase además de la gaseosa, durante la reacción se deben de seleccionar las concentraciones iniciales tanto de catalizador como de ciclohexano, que cumplan con los requisitos hasta ahora enumerados, para conseguir un camino de reacción homogeneo.



### 3.1.2.3.- Transferencia de materia.

El proceso de transferencia de oxígeno desde la fase gas hasta el seno de la fase líquida, se puede considerar formado por las siguientes etapas.

- i) Difusión del oxígeno desde la fase gaseosa a la interfase de separación gas-líquido. Proceso cuya velocidad viene determinada por:

$$r = K_g \cdot a (P_{O_2} - P_{O_2}^*)$$

- ii) Disolución del oxígeno en la interfase, lográndose el valor de equilibrio dado por la ley de Henry:

$$x_{O_2} = P_{O_2}/H$$

- iii) Difusión del oxígeno disuelto desde la interfase hasta el seno de la fase líquida. Ocurriendo éste conjuntamente con el proceso de reacción química.

$$r = K_L a (C_{A_2}^* - C_{A_2L})$$

Dependiendo de las velocidades relativas a que ocurren los procesos difusionales y el de reacción química pueden llegar a plantearse hasta ocho tipos de regímenes diferentes para la absorción de oxígeno (4).

En general se acepta, (55-57) que el proceso de difusión en la fase gaseosa ocurre a velocidades elevadas comparadas con las de difusión en la fase líquida, de tal forma que las condiciones en la interfase gas-líquido son las correspondientes a las del seno de la fase gaseosa, y el coeficiente global de transferencia de materia en estos sistemas puede identificarse con el coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida " $K_L$ ".

La identificación del tipo de régimen en que ocurre el proceso de absorción, se realiza en función de unos parámetros obtenidos al resolver las ecuaciones de conservación establecidas para un sistema reaccionante determinado, y por lo tanto dependientes del tipo de cinética de la reacción química que acompañe al proceso de absorción (62).

Para el caso de reacciones de oxidación de sustratos orgánicos mediante oxígeno, la bibliografía (5) considera que este tipo de procesos se comportan en cuanto a la reacción química, de acuerdo a una cinética de segundo orden (orden uno respecto al oxígeno y al sustrato) olvidando el marcado efecto autocatalítico que estas reacciones poseen. Existe muy poca información (58-60) para este caso particular, y en todo caso la resolución analítica únicamente se ha realizado en el caso de absorción estacionaria acompañada por una reacción instantánea de este tipo (60). Por lo tanto no existe un criterio que permita a priori establecer el régimen de absorción para este caso concreto.

Independientemente de esto, dado que la forma de trabajo elegida para efectuar las reacciones no se adapta a una absorción en régimen estacionario, si se dispusiera de unos criterios para establecer el tipo de régimen (número de Hatta por ejemplo), estos se deberían de calcular puntualmente a lo largo de todo el transcurso de la reacción, ya que tanto la fase gaseosa como la líquida están cambiando en su composición, lo que implicaría el cálculo tanto del producto  $K_L a$  como de la concentración de oxígeno disuelto, cálculo que resultaría excesivamente laborioso dada la complejidad de las correlaciones utilizadas para tal fin (4).

Por esta causa, en la presente investigación se decidió establecer las condiciones experimentales necesarias para eliminar el posible control difusional que se pudiera plantear, de una forma experimental, y esto se realizó atendiendo a dos puntos. En primer lugar, la bibliografía (61) cita que para que no exista control difusional, la presión parcial de oxígeno ha de mantenerse por encima de

0.13 atmósferas durante la reacción. Dado que se eligió como forma de trabajo, el aporte continuo de aire al sistema reaccionante, la variable que determina la presión parcial de oxígeno durante la reacción es el caudal de aporte del mismo, por lo que en primer lugar se estableció el caudal mínimo necesario para mantener esta variable por encima del valor antedicho. De los diferentes valores de caudal ensayados, fué el de 1,34 l/min. el que permitió conseguir lo anteriormente expuesto, tal y como se muestra en la figura 21 b en la que se ha representado la evolución de la presión parcial de oxígeno durante un experimento realizado en las condiciones más desfavorables de las que se iban a plantear experimentalmente.

Una vez comprobado este punto, se estudiaron otros parámetros que aun cumpliéndose lo anterior, un valor bajo en las mismas ( $K_L \cdot a$ ) podría provocar un control difusional. Al estar estos parámetros, tanto el coeficiente global de transferencia de materia " $K_L$ " como el área superficial por unidad de volumen " $a$ ", íntimamente relacionadas con la intensidad de la agitación, se eligió un valor relativamente alto (1500 r.p.m.) para la misma para obtener así un " $K_L \cdot a$ " elevado y eliminar de esta forma el posible control difusional.

Por último se realizó una comprobación de que realmente estas condiciones permitían trabajar en régimen cinético, mediante un experimento en el que se incrementó la presión parcial de oxígeno durante la reacción, mediante el aumento del 50% del caudal anteriormente fijado.

Los resultados experimentales del mismo se recogen en la figura 18 en la que se ha representado la conversión de ciclohexano alcanzada en función del tiempo corregido de reacción. Como se puede apreciar, la concordancia de resultados es completa, lo cual permite afirmar en primer lugar que no existe control difusional y además que la cinética de la reacción es de orden cero respecto del oxígeno.

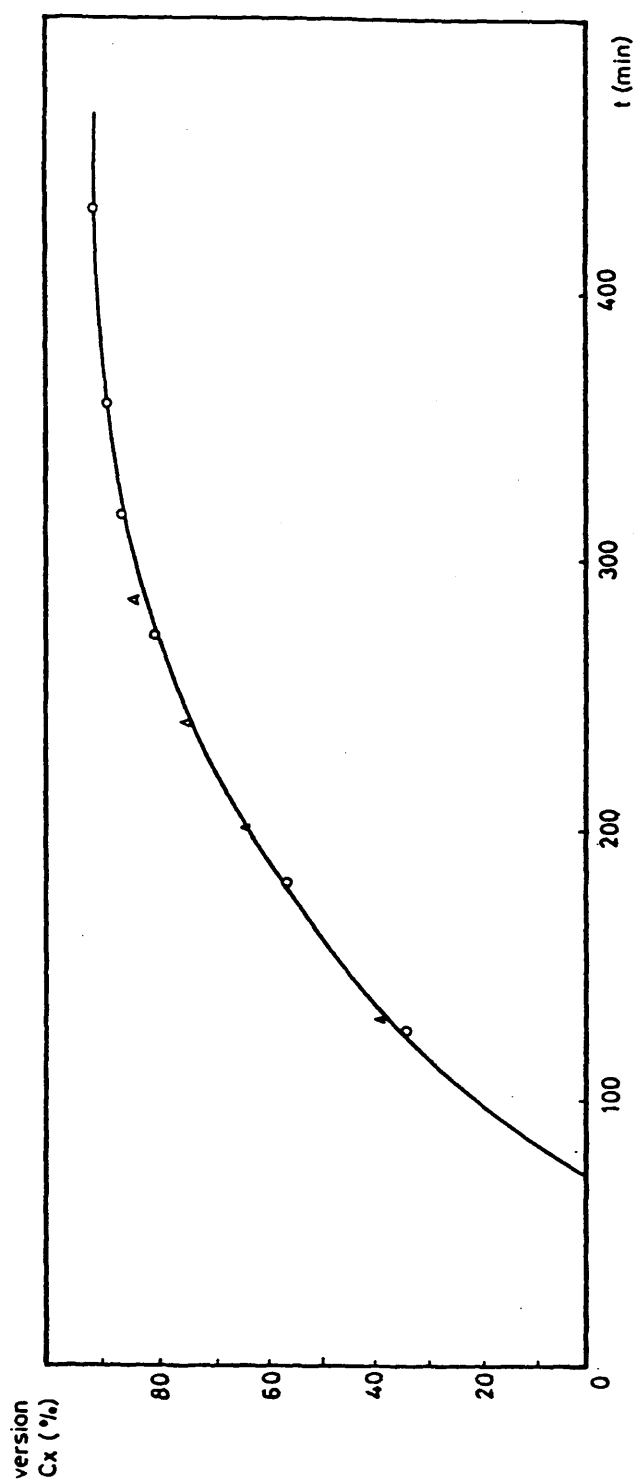


Fig. 18.- Efecto del caudal de salida de gases sobre la conversión de ciclohexano.  
 Condiciones:  $[Cx]_0 = 3,22 \text{ M}$ ,  $[Cat]_0 = 0,147 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ , agitación 1500 r.p.m.  
 (o) -  $Q = 1,341/\text{min}$   
 ( $\Delta$ ) -  $Q = 1,901/\text{min}$

### 3.2.- NIVELES E INTERVALOS DE LAS VARIABLES DE OPERACION

#### Presión de trabajo.

La presión de trabajo debe de ser tal, que cumpla con las siguientes condiciones:

- Mantener la mezcla de reacción en estado líquido.
- Hacer lo menor posible la presión parcial de ciclohexano con el fin de minimizar las pérdidas por arrastre.
- Evitar el peligro de formación de mezclas explosivas ciclohexano-oxígeno.

De todas ellas, la que posee un caracter más restrictivo es la última y por lo tanto va a ser la que determine la elección del nivel de presión elegido para la experimentación. El cálculo de la misma se realizará atendiendo a que la fase gaseosa no adquiera durante el transcurso de la reacción, una composición comprendida dentro de los límites inferior y superior de explosión, correspondientes a la mezcla ciclohexano oxígeno-nitrógeno.

La información bibliográfica sobre este punto es muy escasa, habiendose encontrado únicamente, el valor de los límites de explosión de la citada mezcla a 10 atmosferas y 150 °C (71) y a presión atmosférica para la mezcla ciclohexano-aire (70).

Ciclohexano-aire:	Límite superior (p=1 atm)	7.8% vol.
	" inferior ( " " )	1,33% vol.
	Límite superior (p = 10 atm)	48.0% vol.
	" inferior ( " " )	1.0% vol.

De las dos posibles formas de evitar la formación de mezclas explosivas, inicialmente, se eligió la de operar por debajo del límite inferior de explosión, dado que como se muestra en la figura 19 si se parte de una composición de la fase gaseosa, en la que el

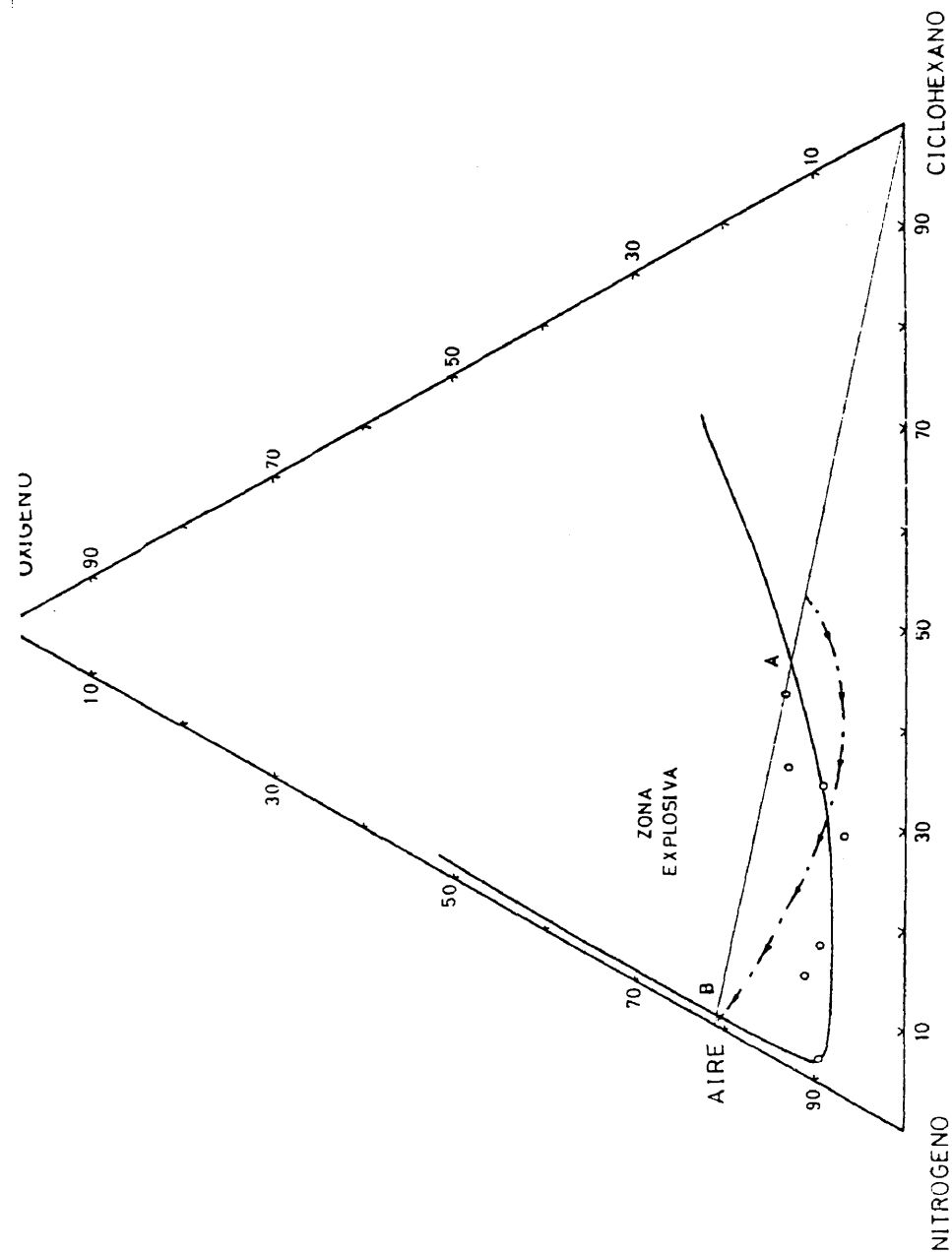


Fig. 19.- Límites de explosión de la mezcla Ciclohexano - oxígeno - nitrógeno a 10 atm., y 150°C (71)

Punto A: Límite superior de explosión de ciclohexano en aire.

Punto B: Límite inferior de explosión de ciclohexano en aire.

(---): Evolución de la composición de la fase gaseosa al trabajar por encima del

límite superior de explosión.

contenido de ciclohexano supere el correspondiente al límite superior de explosión de éste en aire, la disminución en los contenidos tanto en ciclohexano como de oxígeno, al consumirse durante la reacción, provocaría la entrada en la zona explosiva con el grave peligro que esto conlleva. Operando con porcentajes iniciales de ciclohexano por debajo del límite inferior de explosión en aire, la mezcla gaseosa se mantendrá durante toda la reacción fuera de la zona explosiva.

Dada la escasa influencia que ejerce la presión sobre el valor del límite inferior de explosión, se tomó para el mismo el de 0,9% molar de ciclohexano en aire. A partir de este dato, se calculó la presión total de trabajo en las condiciones más desfavorables: 3,23 M de ciclohexano y 95 °C de temperatura, para las que resulta necesario trabajar como mínimo a 39 atmosferas para que el contenido de ciclohexano en la fase gas no supere el valor antes mencionado.

#### Temperatura.

Dado el estrecho margen del intervalo utilizado en bibliografía para esta variable, en la presente investigación se eligieron dos temperaturas de trabajo 90 y 95 °C en las que se realizó toda la experimentación.

### 3.3.- EXPERIMENTOS PREVIOS: OBJETIVO DE ESTOS ENSAYOS.

En la bibliografía de oxidación existe una gran disparidad de resultados que pueden estar motivados por las características del equipo experimental y métodos de análisis. En este trabajo,

y antes de efectuar el estudio de las variables, se analizó la influencia de cuatro aspectos.

- Pérdidas de ciclohexano.
- Control de la temperatura durante la reacción.
- Tratamiento de las muestras líquidas para su análisis CGL.
- Reproducción de resultados.

### 3.3.1.- Evaluación de las pérdidas de ciclohexano.

En cada uno de los experimentos se opera en discontinuo para unas especies químicas y en continuo respecto a otras. La corriente gaseosa constituida fundamentalmente por nitrógeno y oxígeno puede arrastrar continuamente ciclohexano y ácido acético debido a la dificultad de su condensación. Se han descrito pérdidas de ciclohexano que oscilan entre el 1 y el 5% durante la oxidación.

Con el fin de evaluar las pérdidas se realizó un experimento, en el que se operó a la máxima concentración de ciclohexano y máxima temperatura, para evaluar así la pérdida máxima de ciclohexano que se ocasiona. Para ello se analizó el contenido en ciclohexano tanto en la fase gaseosa como de las muestras tomadas durante el experimento, en el que no se añadió ni catalizador ni promotor para eliminar la desaparición de ciclohexano por reacción química.

Los resultados experimentales se recogen en la tabla 8, en la que se muestran los contenidos en ciclohexano tanto de la fase gaseosa como de la líquida, al ser los únicos que sufren variación al no observarse pérdidas apreciables de ácido acético, incluyendo-se en la tabla las pérdidas de ciclohexano, expresadas como porcentaje en peso del ciclohexano inicialmente cargado, evaluadas a partir del análisis de las muestras líquidas.



TABLA 8 .- Contenido en ciclohexano de la fase gaseosa y líquida. Evaluación de pérdidas de ciclohexano por "arrastre".

TIEMPO (min)	FASE GASEOSA % Ciclohexano (molar)	FASE LIQUIDA Ciclohexano (M)	PERDIDAS NETAS % Ciclohexano inicial *
28	0.267	----	----
50	0.269	2.85	1.4
70	0.264	----	----
100	0.266	2.77	4.15
120	0.263	----	----
433	0.260	2.53	12.45

\* Basado en el análisis de muestras líquidas.

Condiciones experimentales:  $[C_X] = 2.98 \text{ M} \approx \% C_X = 24$   
 Ac. Acético = 10.29 % ACOH = 62  
 Catalizador : no adicionado  
 Promotor : no adicionado  
 Temperatura : 95 °C.

Según se puede apreciar el contenido en ciclohexano de la fase gaseosa se mantiene prácticamente constante e igual a 0,265% molar. Dado que el caudal de la corriente gaseosa se mantuvo en 79,8 l/hora, suponiendo comportamiento ideal para la misma, estas corresponden a  $8,61 \cdot 10^{-3}$  moles/hora de ciclohexano que se pierden de forma continua, equivalentes al 1,5% molar/hora del ciclohexano inicialmente cargado al reactor.

Este resultado coincide con el obtenido a partir de los análisis de la fase líquida, de forma que tomando el valor de la concentración de ciclohexano obtenida a los 433 minutos, resultan unas pérdidas netas del 12,45% molar del ciclohexano inicial, que equivale a 1,72% del ciclohexano inicial que se pierde por hora.

Durante todos los experimentos realizados, el tiempo transcurrido desde la carga de reactivos hasta que comienza la reacción (absorción de  $O_2$ ), puede llegar a ser como máximo de 3 horas por lo que se estima una pérdida máxima del 5% del ciclohexano inicial durante este periodo. Posteriormente, el consumo de ciclohexano por reacción química es muy superior al de arrastre, por lo que las pérdidas globales de ciclohexano ocurren fundamentalmente durante el periodo inicial.

### 3.3.2.- Control de la temperatura durante la reacción.

Durante la realización de los experimentos previos, se observó que la temperatura de la mezcla de reacción aumentaba por encima del valor de consigna si no se refrigeraba el sistema, debido al elevado calor desprendido durante la reacción y que lógicamente se hace mucho más acentuado cuanto mas elevada es la concentración de ciclohexano y de catalizador. Esta desviación llegó a ser de

10 °C en experimentos en los que se partía de concentraciones máximas dentro del intervalo de ambas variables.

Para poner de manifiesto el efecto que ejerce esta variación sobre el transcurso de la reacción se compararon los resultados así obtenidos con los que se obtienen al mantener constante la temperatura, con la refrigeración efectuada a través del serpentín de que dispone el reactor.

Los resultados se han recogido en las figuras 20 a,b,c,d y e en las que se ha representado el nivel de Co (III), los porcentajes de oxígeno y dióxido de carbono de los gases de salida del reactor y la conversión de ciclohexano en función del tiempo conjuntamente con la evolución de la temperatura en ambos experimentos. Según se puede observar, la temperatura comienza a aumentar cuando el nivel de Co (III) es máximo, continuando dicho incremento hasta que se alcanza una conversión de ciclohexano del 60%, y a partir de este valor la temperatura va disminuyendo.

El efecto que esta falta de isothermicidad provoca, es en general un aumento en la velocidad de reacción (observese el aumento puntual provocado en el  $\text{CO}_2$ ) y una disminución del nivel de Co (III), pudiendo llegar a ocasionar graves errores en una interpretación de tipo cinético ya no solo a nivel de productos intermedios sino en la evaluación de la cinética de desaparición del ciclohexano que es la que con mayor frecuencia se ha estudiado.

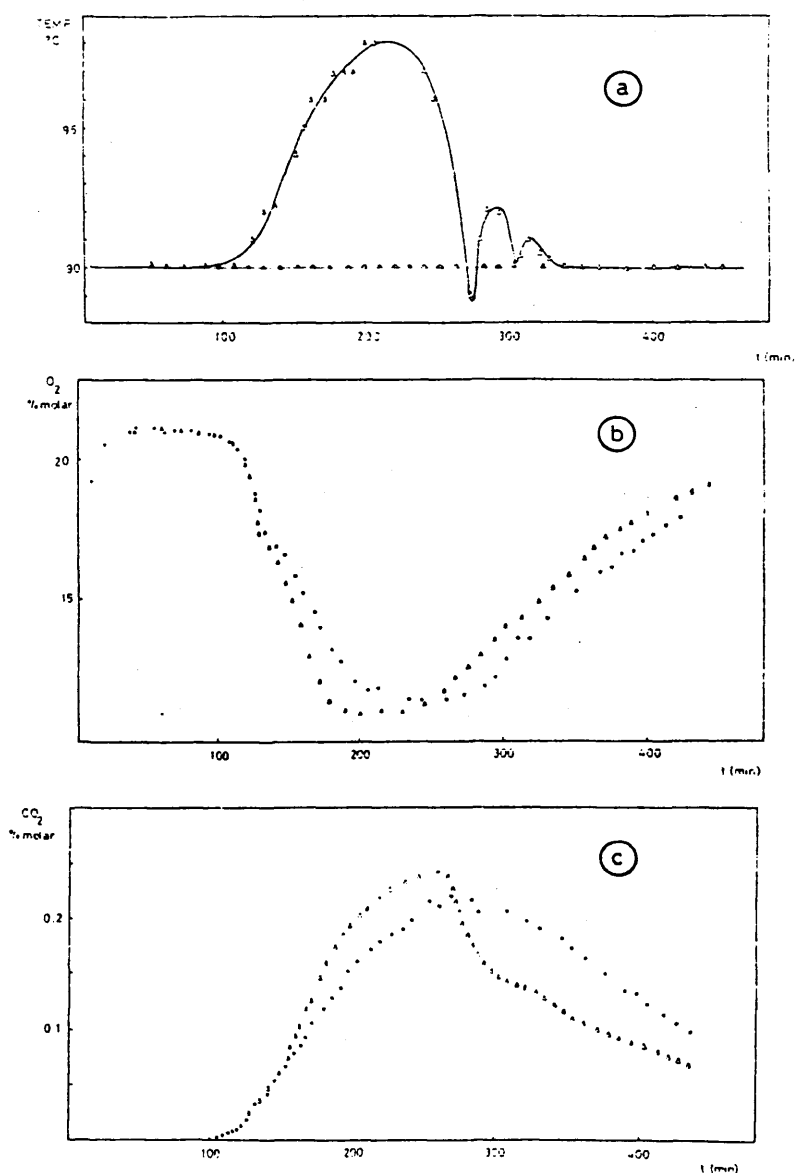


Fig. 20.- Efecto de la falta de isothermicidad durante la reacción, sobre diferentes variables. (•) Isothermo, (Δ) No isothermo.

a - Evolución de la temperatura de reacción sin la utilización de refrigeración.

b - Fracción molar de oxígeno.

c - Fracción molar de  $CO_2$ .

Condiciones:  $[Ck]_0 = 3,23 \text{ M}$ ;  $[Cat]_0 = 0,147 \text{ M}$ ;  $[MEK] = 0,299 \text{ M}$

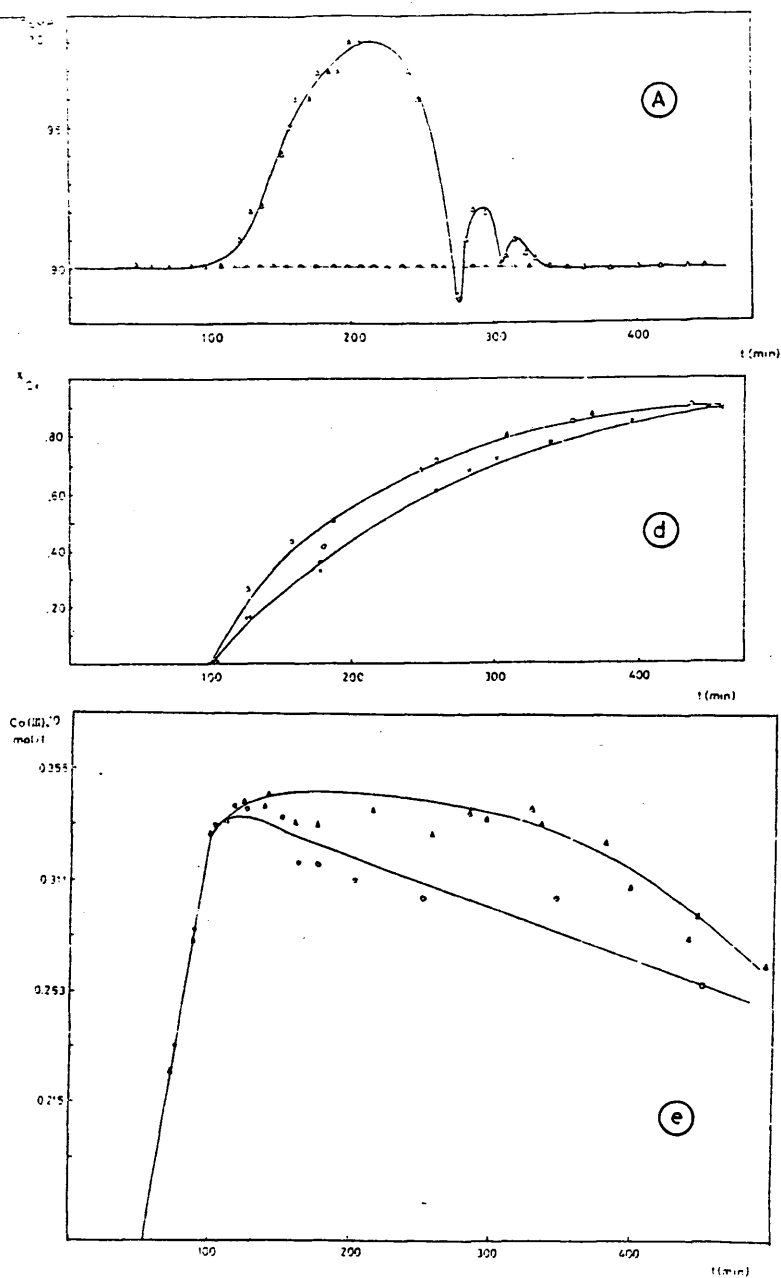


Fig. 20.- Efecto de la falta de isothermicidad durante la reacción, sobre diferentes variables. ( $\bullet$ ) Isothermo, ( $\Delta$ ) No isothermo.

d - Conversión de ciclohexano.

e - Concentración de cobalto(III).

Condiciones:  $[\text{Cx}]_0 = 3,23 \text{ M}$ ;  $[\text{Cat}]_0 = 0,147 \text{ M}$ ;  $[\text{MEK}]_0 = 0,299 \text{ M}$   
 $T = 90^\circ \text{C}$ .

3.3.3.- Tratamiento de las muestras líquidas para su análisis por C.G.L.

Como ya se ha mencionado previamente en el apartado 2.3. debido a la presencia de sustancias inestables en la mezcla de reacción, existen diversas formas de realizar su análisis por cromatografía gas-líquido. Estos compuestos corresponden a los hidroperóxidos, productos intermedios de la oxidación de los diferentes productos que forman la cadena de oxidación, desde el hidrocarburo hasta el ácido. Su descomposición revierte en productos estables ya presentes en la muestra, con lo que y dado que esta descomposición puede llevarse a cabo mediante un tratamiento (alta temperatura, agentes reductores, etc) o por la propia evolución, en los resultados obtenidos por el análisis de las muestras por cromatografía, se ha de tener en cuenta que:

-- La muestra se ha de analizar tras su toma o congelar de alguna forma la reacción.

-- En la realización del análisis, al haber pasado por el portal de inyección y haber estado sometida a una temperatura elevada, estos compuestos se habrán descompuesto total o parcialmente, dependiendo de su estabilidad. (El empleo de columnas de vidrio y portales de inyección del mismo material, hacen disminuir este proceso).

Para tratar de evitar los posibles errores, se ha propuesto tratar la muestra con un agente reductor (trifenil fosfina) y analizar la muestra tras este tratamiento (52) .

Para tratar de evaluar las diferencias que se consiguen con el empleo de una u otra forma de análisis, se ha efectuado el mismo sobre diferentes partes de una misma muestra a las que se sometió a los tratamientos siguientes:

- A : análisis efectuado sobre la muestra recién tomada de la reacción.
- B : tratada con trifenilfosfina
- C : mantenida durante 10 días tras su toma en nevera (0 °C) y una vez homogeneizada con tetrahidrofurano.

Los resultados de estos análisis se muestran en la tabla - 9 - en la que se recogen las concentraciones de los diferentes compuestos que aparecen en el cromatograma.

Según se aprecia en la misma, existe una marcada diferencia entre el tratamiento A, y las otras dos, en cuanto a los valores obtenidos para el ciclohexanol, 1,2 ciclohexanodina, ácido valerianico y caproico que aumentan notablemente con la adición de T.F.F. o por evolución, y para los compuestos no identificados y con un tiempo de retención de 13.31 y 13.71 que disminuyen considerablemente.

En cambio, la similitud de resultados para el tratamiento B y C es notable, existiendo diferencias unicamente para el compuesto con tiempo de retención 13.31 y el correspondiente al hemialdehído adípico.

Dado que el empleo del método A podría llevar a obtener resultados erróneos, por las causas ya expuestas, el análisis se realizará mediante el tratamiento C, al no mostrar diferencias con el B y de esta forma además se evita la manipulación de la muestra y en cuanto a los resultados estos representarían mejor las logradas industrialmente.

COMPUESTO	t <sub>R</sub> min	TRATAMIENTO A (M)	TRATAMIENTO B (M)	TRATAMIENTO C (M)
Ciclohexanol	6.41	0.1126	0.2981	0.2903
Ciclohexanona	6.64	0.4194	0.5472	0.5202
Ac. Valerianico	7.12	0.0376	0.2922	0.2940
----	7.42	0.0057	0.0075	0.0084
----	7.91	----	0.0048	0.0056
----	7.98	0.0127	0.0193	0.0180
2 hidroxíciclo- hexanona.	8.55	0.0029	0.0749	0.1255
Ac. Caproico	9.33	0.0070	0.0191	0.0144
Acetato ciclo- hexanol	9.62	0.0576	0.0757	0.0700
δ valerolactona	9.98	0.0144	0.0159	0.0160
----	11.48	0.0057	0.0064	0.0068
----	11.75	0.0036	0.0056	0.0048
----	13.18	0.0089	0.0092	0.0088
----	13.31	0.0216	0.0092	0.0643
----	13.71	0.0513	0.0027	0.0060
Hemialdehído adipico	22.48	0.1373	0.2074	0.1504

Tabla 9.- Efecto de diferentes tratamientos dados a las muestras líquidas de reacción, sobre los resultados obtenidos por C.G.L.-columnas capilares. Condiciones [Cx]<sub>0</sub> = 1,88 M; [Cat]<sub>0</sub> = 0,074 M; [MER]<sub>0</sub> = 0,299 M; T=95°C.



3.3.4.- Reproducción de resultados

Con objeto de examinar el error cometido en la obtención de los resultados experimentales, se repitieron varios experimentos con diferentes valores en las variables, lograndose unos resultados altamente concordantes como se muestran en las figuras 21 a,b y c, en las que se han representado a título de ejemplo la conversión de ciclohexano y la composición de la fase gaseosa ( $O_2$  y  $CO_2$ ) frente al tiempo. Análogas concordancias se obtienen en los valores de la evolución de concentraciones tanto de productos intermedios como finales de reacción.

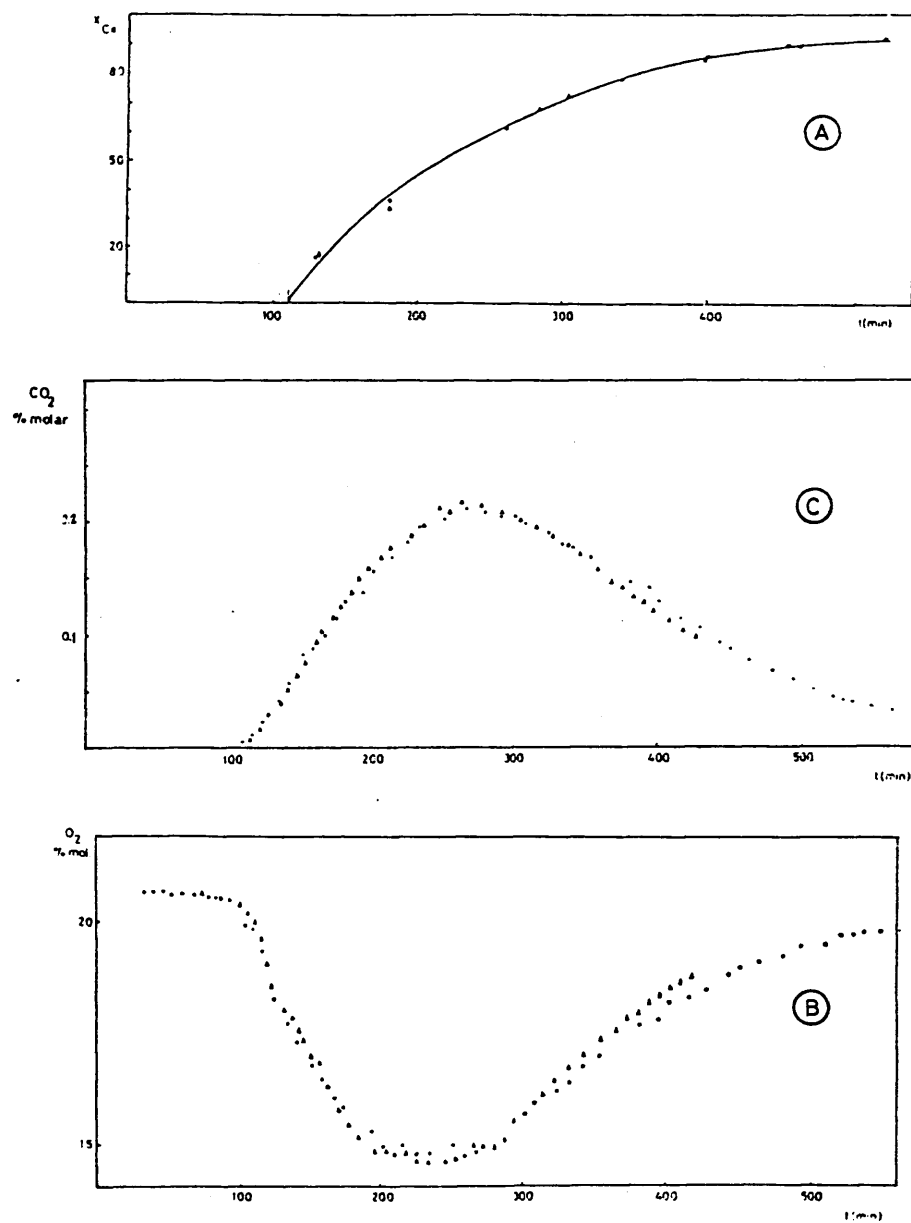


Fig. 21.- Reproducibilidad de resultados. A - Conversión de ciclohexano. B - Fracción molar de oxígeno. C - Fracción molar de  $CO_2$ . Condiciones:  $[C_6]_0 = 3,23$  M;  $[Ca^{2+}]_0 = 0,147$  M;  $[MEK]_0 = 0,299$  M;  $T = 90$  °C.

Los resultados experimentales se encuentran recogidos en las Tablas 18 a 71 (apendice 1), en el que se han clasificado atendiendo a la información obtenida en cada uno de los análisis efectuados.

Los intervalos de las variables utilizadas en toda la experimentación han sido los siguientes:

Ciclohexano 1,88--3,23 M.

Catalizador 0,0148 - 0,148 M.

MEK 0,299 M.

Caudal de gases de salida del reactor 1,2-1,89 l/min.

Temperatura 90-95 °C.

Presión de trabajo 45 atmósferas.

#### 4.- DISCUSION DE RESULTADOS

De la bibliografía consultada sobre el tema general de oxidación de hidrocarburos y en particular de ciclohexano existen escasos trabajos en los que se muestra una concordancia entre los valores medidos y calculados de la masa total y de la variación del número de moles de las especies químicas que intervienen.

En la presente investigación y antes de abordar una discusión de caracter cinético de los resultados experimentales, se realizó dicho estudio, en el que se ha comprobado el cumplimiento de los puntos antes comentados.

##### 4.1.- BALANCE DE MATERIA Y ESTUDIO ESTEQUIOMETRICO

Dada la alta complejidad de la reacción y el elevado número de componentes involucrados en el proceso de oxidación, las ecuaciones de conservación de materia se obtuvieron por medio de un análisis estequiométrico (72), en función de los productos identificados.

Por medio de este análisis, se obtienen las expresiones que relacionan la variación del número de moles de una serie de especies químicas denominadas no claves (ciclohexano, oxígeno, agua) en función de la variación experimentada en el resto de las especies químicas involucradas en el proceso. Ya que tanto el ciclohexano como el oxígeno son analizadas durante la reacción, las expresiones obtenidas para ellos servirán para comprobar el grado en que se cumplen las mismas a diferentes tiempos durante el transcurso de la reacción.

El elevado número de datos que debía manipularse en la obtención de los distintos balances, hizo recomendable la utilización de un ordenador, desarrollándose un programa de cálculo en FORTRAN IV introduciendo como datos, los obtenidos en los diferentes análisis practicados a cada muestra.

#### 4.1.1.- Balance global de materia.

En todo momento, en el sistema reaccionante se debe cumplir:

Masa inicial + (Masa de oxígeno absorbido)<sub>t</sub> = (Masa mezcla reaccionante)<sub>t</sub> + (Masa CO y CO<sub>2</sub> emitidos) + (Muestras y purgas)<sub>t</sub> y además:

$$(Masa\ mezcla\ reaccionante)_t = \sum_{i=1}^n (Masa\ componente\ i)_t$$

##### 4.1.1.1.- Cálculo del oxígeno absorbido y CO y CO<sub>2</sub> emitidos.

Estos términos se obtienen de la resolución de los balances de materia planteados a la fase gaseosa del sistema reaccionante para cada uno de los compuestos mencionados.

Dado que la fase gaseosa es continua, se cumplirá:

$$\begin{aligned} \text{Moles oxígeno absorbido } t &= \int_0^t [(Q \cdot Y_{O_2})_E - (Q \cdot Y_{O_2})_S] dt = \\ &= \int_0^t (-r_{O_2} V) dt \end{aligned}$$

en donde:

Q Caudal molar de la corriente  
 $Y_{O_2}$  Fracción molar de oxígeno en la corriente  
 $-r_{O_2}$  Velocidad de oxidación  
V Volumen de la mezcla de reacción  
Subíndices: E = condiciones de entrada  
S = condiciones de salida.

En esta expresión todos los términos son conocidos a excepción del caudal de entrada de la corriente gaseosa, que se obtiene a partir del balance de nitrógeno. Una vez resuelto el sistema de ecuaciones que se plantea, se obtiene la siguiente expresión para la velocidad de oxidación:

$$-r_{O_2} \cdot V = \frac{(P_T)_S}{R \cdot (T)_S} \cdot \frac{(Q)_S}{0,79} \cdot \left[ 0,21 (Y_{N_2})_S - 0,79 (Y_{O_2})_S \right]$$

La integración gráfica de  $(-r_{O_2} \cdot V)$ , dará como resultado el número de moles absorbidos hasta el tiempo considerado. Dicha operación se efectúa mediante un programa de cálculo en FORTRAN IV.

Planteando de forma análoga, un balance de materia tanto para el monóxido como para el dióxido de carbono, se obtiene la expresión que determina la velocidad de emisión de ambos compuestos.

$$V \cdot r_{CO} = \frac{(P_T)_S}{R \cdot (T)_S} \cdot (Q)_S \cdot (Y_{CO})_S$$

$$V \cdot r_{CO_2} = \frac{(P_T)_S}{R \cdot (T)_S} \cdot (Q)_S \cdot (Y_{CO_2})_S$$

a partir de cuyos valores y por integración conduce a la obtención del número de moles emitidos hasta un tiempo determinado.

#### 4.1.2.- Análisis estequiométrico

Los compuestos utilizados en este estudio, son únicamente los productos identificados y cuantificados en los diferentes análisis realizados a las muestras de reacción, y que se recogen en la tabla -10-, junto con su fórmula química, en el orden que se ha utilizado en el estudio (vector de especies químicas).

La resolución de la matriz de elementos - especies químicas, generada a partir de los compuestos recogidos en la Tabla 10, da lugar a la matriz recogida en la Tabla 11, de la que se deducen las siguientes expresiones que relacionan la variación en el número de moles de las especies no claves:

$$\begin{aligned}
 -\Delta n_{C_6H_{12}} = & \Delta n_{C_6H_{10}O} + \Delta n_{C_6H_{10}O_2} + \Delta n_{C_6H_{10}O_3} + \Delta n_{C_6H_{10}O_4} + \Delta n_{C_6H_8O_2} + \\
 & + \Delta n_{C_6H_{12}O} + \Delta n_{C_6H_{12}O_2} + 5/6 \left[ \Delta n_{C_5H_8O_2} + \Delta n_{C_5H_{10}O_2} + \right. \\
 & + \left. \Delta n_{C_5H_8O_4} \right] + 2/3 \Delta n_{C_4H_6O_4} + 4/3 \left[ \Delta n_{C_8H_{12}O_3} + \right. \\
 & + \left. \Delta n_{C_8H_{14}O_2} \right] + 1/6 \left[ \Delta n_{CO} + \Delta n_{CO_2} \right] + 1/3 \Delta n_{C_2H_4O_2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta n_{H_2O} = & \Delta n_{C_6H_{10}O} + \Delta n_{C_6H_{10}O_2} + \Delta n_{C_6H_{10}O_4} + \Delta n_{C_6H_{10}O_3} + 2 \Delta n_{C_6H_8O_2} + \\ & + \Delta n_{C_5H_8O_2} + \Delta n_{C_5H_8O_4} + \Delta n_{C_4H_6O_4} + 2 \Delta n_{C_8H_{12}O_3} + \Delta n_{C_8H_{14}O_2} + \\ & + \Delta n_{CO} + \Delta n_{CO_2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}-\Delta n_{O_2} = & \Delta n_{C_6H_{10}O} + 3/2 \Delta n_{C_6H_{10}O_2} + 2 \Delta n_{C_6H_{10}O_3} + 5/2 \Delta n_{C_6H_{10}O_4} + \\ & + 2 \Delta n_{C_6H_8O_2} + 1/2 \Delta n_{C_6H_{12}O} + \Delta n_{C_6H_{12}O_2} + 3/2 \Delta n_{C_5H_8O_2} + \\ & + 5/2 \Delta n_{C_5H_8O_4} + \Delta n_{C_5H_{10}O_2} + 5/2 \left[ \Delta n_{C_4H_6O_4} + \Delta n_{C_8H_{12}O_3} \right] + \\ & + 3/2 \Delta n_{C_8H_{14}O_2} + \Delta n_{CO} + 3/2 \Delta n_{CO_2} + \Delta n_{C_2H_4O_2}\end{aligned}$$

Además de estas tres expresiones de carácter general, se pueden obtener otras relaciones de tipo más particular atendiendo a restricciones de carácter químico, que fijan el modo en que ciertos compuestos se forman o desaparecen y que su esencia se refiere a procesos en los que interviene el monóxido y dióxido de carbono, los que involucran la participación del ácido acético. Por último se han obtenido las expresiones de la variación del número de moles para los procesos de transformación del ciclohexano y sus derivados, independizándolo de otro tipo de reacciones que se puedan dar en el proceso global.



TABLA 10.- Compuestos utilizados en el análisis estequiométrico.

FORMULA	COMPUESTO
$C_6H_{12}$	Ciclohexano
$O_2$	Oxígeno
$C_6H_{10}O$	Ciclohexanona
$C_6H_{10}O_2$	2-hidroxíciclohexanona
	$\epsilon$ -caprolactama
$C_6H_{10}O_3$	hemialdehído adípico
$C_6H_{10}O_4$	ácido adípico
$C_6H_8O_2$	1,2 ciclohexanodiona
$C_6H_{12}O$	Ciclohexanol
$C_6H_{12}O_2$	ácido caproico
$C_5H_8O_2$	$\delta$ -valerolactona
$C_5H_8O_4$	ácido glutárico
$C_5H_{10}O_2$	ácido valeriánico
$C_4H_6O_4$	ácido succínico
$C_8H_{12}O_3$	2-acetoxicociclohexanona
$C_8H_{14}O_2$	acetato de ciclohexilo
CO	monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	dióxido de carbono
$C_2H_4O_2$	ácido acético



#### 4.1.2.1.- Formación de CO y CO<sub>2</sub>

En bibliografía se postula que la formación de estos compuestos viene provocada por procesos de descarboxilación que sufren productos intermedios dentro de la cadena de oxidación, generándose junto con ellos moléculas de cinco átomos de carbono y estos a su vez producen compuestos de cuatro.

Además de los procesos citados, la descarboxilación que sufre el ácido acético (72,73), a pesar de su gran estabilidad, contribuye en la emisión de estos compuestos, provocada por la elevada concentración en la que está presente y la alta reactividad de ciertos intermedios (74,75).

Por lo tanto y en base a la estequiometría de las reacciones mencionadas, se cumplirá:

$$\Delta n_{\text{CO}_2} = \Delta n_{\text{C}_5} + 2 \Delta n_{\text{C}_4} + 1/2 (\Delta n_{\text{A.acético que pasa a CO}_2})$$

Para la comprobación de esta ecuación es necesario conocer el último término de la misma, que se obtendrá a partir del balance de ácido acético. Aunque a partir de los dos primeros términos del segundo miembro se puede establecer la repercusión que tiene la descarboxilación de ácido acético en la cantidad total de CO<sub>2</sub> emitido. A partir de los resultados experimentales se obtuvo que entre el 20 al 50% del total de dióxido de carbono emitido, se genera por este medio.

#### 4.1.2.2.- Balance de ácido acético.

Este producto únicamente participa en la formación de esteres con los alcoholes generados durante la oxidación y en su descarboxilación. Por otra parte la oxidación del promotor, metil--etilcetona, origina la formación de ácido acético, por lo tanto se guee establecer que:

$$-\Delta n_{\text{AcOH}} = 2 \Delta n_{\text{MEK}} + \Delta n_{\text{C}_8} + 1/2 (\Delta n_{\text{CO}_2} \text{ debido a descarbox. AcOH})$$

Al estar presente el ácido acético en una proporción tan elevada en la mezcla reaccionante, el error experimental cometido en su cuantificación es más elevado que la concentración de algunas de las especies involucradas en dicho balance, lo que unido a las posibles pérdidas originadas por arrastre en la fase gaseosa hace bastante difícil la comprobación de este balance.

#### 4.1.2.3.- Oxidación de ciclohexano.

El oxígeno absorbido durante el proceso de oxidación, se consume en esencia en dos tipos de transformaciones, una que involucra la participación del ácido acético, y el otro el consumido en la oxidación del ciclohexano y los productos derivados de él.

Para obtener una expresión que permita conocer el oxígeno consumido en la transformación del ciclohexano, hay que eliminar de las relaciones obtenidas por el análisis estequiométrico, todos aquellos términos (compuestos) en los que participe el ácido acético, y que son los esteres y el monóxido y dióxido de carbono.

Los pasos seguidos en la obtención de esta expresión a partir de la matriz de elementos del análisis estequiométrico son:

- 1.- Eliminar la columna correspondiente al ácido acético.
- 2.- Restar a las columnas correspondientes a los esteres la columna del ácido acético:

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccccc}
 \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3 & \text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2 & & \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 & \\
 & & & & \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3^- \\
 & & & & -\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \\
 & & & & \text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2^- \\
 & & & & -\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2
 \end{array} \\
 \left| \begin{array}{ccccc}
 4/3 & 4/3 & & 1/3 & \\
 -2 & -1 & - & 0 & \\
 5/2 & 3/2 & & 1 & 
 \end{array} \right| = \left| \begin{array}{cc}
 1 & 1 \\
 -2 & -1 \\
 3/2 & 1/2
 \end{array} \right|
 \end{array}$$

siendo los elementos obtenidos, válidos para la obtención de los diferentes balances.

- 3.- En el caso del CO y CO<sub>2</sub> al intervenir en su formación también productos derivados del ciclohexano, no se puede eliminar, las columnas correspondientes a ellas simplemente, teniendolos que incluir de alguna forma.

Como se ha mencionado con anterioridad si el CO<sub>2</sub> procede del ciclohexano, su formación va acompañada con la producción de moléculas de cuatro y cinco átomos de carbono. Por lo tanto si se suman a las columnas correspondientes a estos compuestos la del CO<sub>2</sub> tantas veces como moléculas del mismo vaya acompañada su formación, se habrá resuelto el problema. Así resultaría:

$C_5H_8O_2 + CO_2$	$C_5H_8O_4 + CO_2$	$C_5H_{10}O_2 + CO_2$	$C_4H_6O_4 + 2CO_2$
1	1	1	1
-2	-2	-1	-3
3	4	5/2	11/2

Haciendo todas las modificaciones antedichas, se obtiene la matriz recogida en la Tabla 12, que da cuenta de los cambios en el n° de moles efectuadas unicamente en el proceso de oxidación del ciclohexano en función de los compuestos, y que serían:

$$\begin{aligned}
 -\Delta n_{C_6H_{12}} = & \Delta n_{C_6H_{10}O} + \Delta n_{C_6H_{10}O_2} + \Delta n_{C_6H_{10}O_3} + \Delta n_{C_6H_{10}O_4} + \Delta n_{C_6H_8O_2} + \\
 & + \Delta n_{C_6H_{12}O} + \Delta n_{C_6H_{12}O_2} + \Delta n_{C_5H_8O_4} + \Delta n_{C_5H_{10}O_2} + \Delta n_{C_4H_6O_2} + \\
 & + \Delta n_{C_8H_{12}O_3} + \Delta n_{C_8H_{14}O_2} + \Delta n_{C_5H_8O_2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta n_{H_2O} = & \Delta n_{C_6H_{10}O} + \Delta n_{C_6H_{10}O_2} + \Delta n_{C_6H_{10}O_3} + \Delta n_{C_6H_{10}O_4} + 2 \Delta n_{C_6H_8O_2} + \\
 & 2 \Delta n_{C_5H_8O_2} + 2 \Delta n_{C_5H_8O_4} + \Delta n_{C_5H_{10}O_2} + 3 \Delta n_{C_4H_6O_2} + \\
 & 2 \Delta n_{C_8H_{12}O_3} + \Delta n_{C_8H_{14}O_2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -\Delta n_{O_2} = & \Delta n_{C_6H_{10}O} + 3/2 \Delta n_{C_6H_{10}O_2} + 2 \Delta n_{C_6H_{10}O_3} + 5/2 \Delta n_{C_6H_{10}O_4} + \\
 & + 1/2 \Delta n_{C_6H_{12}O_2} + 3 \Delta n_{C_5H_8O_2} + 4 \Delta n_{C_5H_8O_4} + 5/2 \Delta n_{C_5H_{10}O_2} + \\
 & + 11/2 \Delta n_{C_4H_6O_2} + 3/2 \Delta n_{C_8H_{12}O_3} + 1/2 \Delta n_{C_8H_{14}O_2} + 2 \Delta n_{C_6H_8O_2}
 \end{aligned}$$

La diferencia existente entre el oxígeno consumido en el proceso global de oxidación (medido por análisis de la corriente gaseosa) y el obtenido en la expresión anterior, sería el que se utilizaría en la descarboxilación del ácido acético, y que por lo tanto debería de coincidir con la diferencia encontrada en el balance de  $CO_2$ , en el que no se incluyó este proceso.

Los resultados experimentales se muestran en la tabla 13 en la que se observa una notable diferencia en el comienzo, para luego ir coincidiendo en el transcurso de la reacción.

El balance de ciclohexano obtenido por la relación anteriormente calculada, se cierra en todos los casos con una diferencia que oscila entre el 10-20% del ciclohexano cargado inicialmente.

$C_6H_{12}$	$H_2O$	$O_2$	$C_6H_{10}O$	$C_6H_{10}O_2$	$C_6H_{10}O_3$	$C_6H_{10}O_4$	$C_6H_8O_2$	$C_6H_{12}O_2$	$C_5H_8O_2$	$C_5H_{10}O_2$	$C_4H_6O_2$	$C_8H_{12}O_3$	$C_8H_{14}O_2$
1	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0	1	0	-1	-1	-1	-1	-2	0	-2	-1	-3	-2	-1
0	0	1	1	3/2	2	5/2	2	1/2	4	5/2	11/2	3/2	1/2

Tabla 12.- Matriz de elementos-especies químicas, para el proceso de oxidación de ciclohexano.



Tabla 13.- Moles de oxígeno empleados en el proceso de descarboxilación del ác. acético, calculados a partir del balance de oxígeno y del balance de CO<sub>2</sub>.

Condiciones [Cx]<sub>0</sub> = 3.22 M      T = 95 °C  
[Cat]<sub>0</sub> = 0.07 M

Tiempo (min)	Descarboxilación A. acético	
	Balance O <sub>2</sub> moles	Balance CO <sub>2</sub> moles
171	0,0025	0,028
209	0,0507	0,033
247	0,0322	0,0592
324	0,1417	0,1405
372	0,1285	0,1378
409	0,1546	0,1392
467	0,262	0,177

#### 4.2.- EVOLUCION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

Al plantear esta discusión, no sólo se ha pretendido dar una explicación más o menos razonada del como y porqué se forman y/o desaparecen los diferentes productos involucrados, sino que se ha tratado de dar a la misma un tratamiento general que partiendo de los diferentes mecanismos planteados y considerados válidos en los tres tipos de sistemas reaccionantes, se obtuviera uno válido para el que nos ocupa.

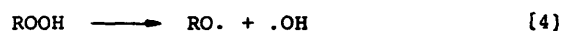
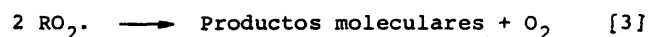
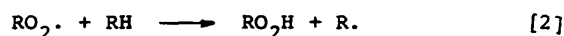
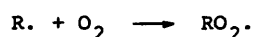
Existe una amplia bibliografía sobre reacciones de oxidación de hidrocarburos (26) y en particular de ciclohexano encontrándose la inmensa mayoría centrada en el estudio de dos tipos particulares de sistemas reaccionantes: las llamadas "oxidaciones térmicas" que operan a temperaturas elevadas y sin catalizador y las oxidaciones catalíticas convencionales que emplean sales metálicas solubles en hidrocarburos, adicionandolas en muy pequeña concentración trabajando también a temperaturas elevadas. Ambos sistemas oxidan el hidrocarburo puro (sin disolventes)

El sistema bajo estudio se aparta en gran medida de los anteriormente citados, al operar a temperaturas bajas (90 °C) y con elevadas concentraciones de catalizador. Esto provoca que en cierta medida, este sistema se aparte de los demás, ya no sólo en cuanto a resultados experimentales sino al nivel mecanístico, ya que aunque sigan procediendo las reacciones planteadas en aquellos, la gran influencia que ejercen tanto la temperatura como la concentración de catalizador hace que el sistema evolucione por caminos diferentes.

Dada la escasa información de que se dispone para este sistema particular, a continuación se expondrán los hechos más característicos obtenidos de una lectura detallada de la información disponible para los otros sistemas, con el fin de obtener

cual es la influencia que ejerce el catalizador adicionado en concentraciones bajas para así trasladarla a nuestro sistema, ya que como es lógico, estos se verán magnificados cuando su concentración se vea incrementada.

El carácter radicalico de las reacciones de oxidación de hidrocarburos es sobradamente conocido, pudiendose considerar en ellas las etapas de iniciación [1] propagación [2] y terminación [3],



y en función de las velocidades de cada etapa, se puede llegar a establecer la velocidad de desaparición del hidrocarburo.

Al considerar la reacción desde su comienzo, macroscópicamente se observa que la misma no se desarrolla hasta pasado cierto tiempo, al que se le denomina periodo de inducción, comenzando tras él, la absorción de oxígeno que lo hace de una forma autocatalítica.

Estos hechos son explicados, atendiendo a que la formación primaria de radicales (etapa de iniciación), es un proceso que se realiza muy lentamente, generandose en el mismo radicales que por transformaciones sucesivas forman sustancias de carácter peroxídico (hidroperóxidos) de cuya descomposición posterior se generan dos radicales [4] (ramificación), no comenzando la absorción de oxígeno hasta una vez conseguida cierta acumulación de estos productos en el medio de reacción.

Es decir, la mayor o menor extensión de este periodo va a venir determinada en primer lugar por la velocidad de generación de radicales por interacción del hidrocarburo con el oxígeno; en segundo lugar por la reactividad del radical peroxi ( $\text{RO}_2\cdot$ ) generado por un proceso instantaneo de adicción de oxígeno a los radicales alquílicos inicialmente formados y en tercer lugar por la velocidad a que se descomponga el hidroperóxido.

La magnitud del periodo de inducción por lo tanto depende del sistema reaccionante y las condiciones de trabajo, pudiendo llegar a valer varias horas, estando sujeto a notables variaciones en un sistema determinado, por el gran efecto que causan impurezas presentes ocasionalmente. Debido a estas irregularidades, se prefiere operar con la adición de un promotor que acelera el proceso de iniciación ya que son sustancias que generan radicales fácilmente ya sea por sus características químicas, sustancias de carácter peroxi, que se descomponen en radicales en las condiciones de reacción haciendolo a una velocidad conocida normalmente, o bien son sustancias que se oxidan facilmente (aldehidos, cetonas etc). Este tipo de sistema operativo es conocido como "oxidación iniciada".

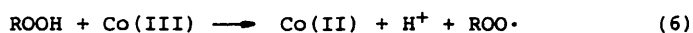
La adicción de catalizadores en concentraciones pequeñas (sales de metales, mayormente Co y Mn) provoca una serie de cambios importantes en estas reacciones, que hacen disminuir el periodo de inducción y aumentan la velocidad del proceso de oxidación. El efecto acelerador que provoca la presencia del catalizador, está relacionado con su capacidad para tomar parte en reacciones con formación de radicales. Este hecho ha sido comprobado con una serie de sustratos como ciclohexano, ciclohexanona y benzaldehido, en las que la velocidad de iniciación de cadenas radicales se ve incrementada en su presencia.

Generalmente se observa que el comienzo de la oxidación va acompañado con un cambio de color de la disolución, provocado por el cambio de valencia del catalizador de su forma reducida (estado bajo el que normalmente se adiciona) a la oxidada. Este

cambio de valencia del catalizador esta intimamente relacionado con su participación en formación de radicales (10). La interacción entre una molécula y un metal de valencia variable con transferencia de un electrón ( $\text{Co(II)} \longrightarrow \text{Co(III)}$ ) debe ir acompañada necesariamente por la formación de un radical o un átomo. Un ejemplo de este tipo de reacciones la constituye la reacción con hidroperóxidos. Ya que este compuesto es el producto primario de la oxidación de hidrocarburos, su participación en una oxidación catalizada constituye una ruta muy importante de generación de radicales. Esta reacción tiene lugar a unas velocidades del orden de  $10^3$  veces más grandes que la del proceso de descomposición térmica.



el catalizador no solo intervendría en la descomposición en la forma reducida sino que también lo hace en la forma oxidada, estableciéndose un ciclo entre ambas formas, lo que provoca que pequeñas cantidades del mismo puedan descomponer grandes cantidades de hidroperóxido:



La velocidad relativa con que ocurran ambas reacciones será la responsable de que aparezca una forma predominante. En medios hidrocarbonados se ha demostrado que la etapa más lenta es la que ocurre entre la forma oxidada y el hidroperóxido (reacción 6) lo que provocaría la presencia mayoritaria de  $\text{Co(III)}$  durante la reacción (76).

Pero la hipótesis de que esta reacción sea la única en la que intervenga el catalizador, no explica el máximo observado en la concentración de  $\text{Co(III)}$  con el tiempo de reacción ya que esta hipótesis llevaría a que se establecería un equilibrio entre el  $\text{Co(II)}$  y  $\text{Co(III)}$ . Es necesario entonces postular una intera

ción adicional del  $\text{Co(III)}$  con otros productos que hagan que su concentración disminuya. Esto ha sido demostrado en numerosos casos, en los que se ha observado que la adicción inicial del catalizador en el estado de mayor valencia a oxidaciones de compuestos oxigenados (aldehidos, alcoholes, cetonas) provoca un comienzo instantaneo de la reacción (13), por lo que sería lógico establecer un esquema en el que el catalizador intervenga en numerosas etapas dentro de la transformación global, y dado que la composición de los productos cambia durante el desarrollo de la misma, implicaría un cambio continuo en la relación de la forma oxidada y reducida.

Todo lo anteriormente comentado, explicaría de forma cualitativa el proceso de iniciación y papel del catalizador a nivel macroscópico y bajo el punto de vista de efectos principales sobre oxidaciones llevadas a cabo a temperaturas más o menos elevadas (  $150^\circ\text{C}$  ) desarrolladas para procesos de oxidación clásicos.

Pero existen otra serie de hechos o de participaciones del catalizador puestas de manifiesto en estos sistemas, que debido a las elevadas temperaturas a las que se realizan y a las bajas concentraciones de catalizador utilizadas normalmente se ven enmascaradas o desbordadas por la mayor velocidad a que ocurre el proceso radicalico frente al catalítico.

Uno de estos aspectos, sería la interacción directa del catalizador en la forma oxidada con el hidrocarburo, demostrada hace ya bastante tiempo para diversos alcanos, en las que tal adicción provocaba la iniciación instantanea de la reacción, mencionandose que la misma se daría a velocidades relativamente lentas en disolventes apolares, aunque sería suficiente como para iniciar el proceso. Dado que normalmente el catalizador se adiciona en la forma reducida, su paso a la oxidada y el papel que esta tendría en la iniciación de cadenas directamente, no sería de gran importancia ya que la formación de radicales por su interacción

con productos de reacción, tendría lugar a velocidades mucho más elevadas.

Otro hecho apreciado en estos estudios es el efecto inhibidor que presentan estas sales en el comienzo de la reacción. Este hecho demostrado en numerosas oxidaciones, se relacionó con la capacidad de terminación de cadenas radicálicas que estos compuestos poseen, al poder reaccionar con radicales directamente y formando productos moleculares que poseen menor reactividad que sus precursores radicálicos, ocasionando de esta forma una disminución de la velocidad de oxidación, dependiendo el efecto de la concentración en la que estos compuestos estén presentes. Dado que el principal radical formado primariamente es el peroxi y ya que éste posee unas propiedades altamente oxidantes, se postuló que su interacción con el catalizador sería la causante de este efecto, aunque interacciones con otro tipo de radicales sea también posible. Por lo tanto el aumento del periodo de inducción, con el incremento en la concentración de catalizador adicionado inicialmente en la forma reducida se adscribe a la reacción siguiente:



Globalmente, se puede explicar la acción del catalizador por el hecho de que al comienzo de la reacción, el hidroperóxido todavía no se ha formado y el catalizador (forma reducida) no se puede comportar como un iniciador, por lo que este actúa únicamente como un inhibidor reaccionando con radicales y terminando cadenas. Conforme el hidroperóxido va acumulándose en el sistema, provoca que la acción inhibidora mostrada inicialmente vaya amortiguándose, al convertirlo en un agente iniciador de cadenas por su participación en la descomposición del hidroperóxido.

Cuando el proceso está desarrollado la iniciación de cadenas por su interacción con el hidroperóxido predomina sobre la terminación, además de que la concentración de radicales peroxi en ese momento es mucho mayor que en el comienzo. En estas condiciones y dada la baja concentración de catalizador normalmente empleada, la velocidad de terminación entre radicales es mayor que la producida por el catalizador y por tanto la capacidad "terminadora" del catalizador en el proceso desarrollado apenas se manifiesta.

#### CONCLUSIONES PARA SISTEMAS CONVENCIONALES

- La iniciación del proceso de oxidación, se realiza como consecuencia de acumulación de hidroperóxidos, que se descomponen en 2 radicales.
- Catalizador acelera el proceso porque acelera la descomposición del hidroperóxido.
- Catalizador Co(III) no sólo interacciona con él, sino que también lo hace con productos de oxidación.
- Capacidad de reaccionar con el hidrocarburo, pero a temperaturas elevadas este efecto tiene poco peso específico en el proceso global (bajas concentraciones y veloc. del proceso radicalico superiores).
- Acción inhibitoria, presente en primeros momentos por su reacción con radicales peroxi, que desaparecen ó se ve desbordada en procesos desarrollados.

Una vez hecho este preambulo, se va a comenzar por discutir la influencia de las variables sobre el periodo de inducción en nuestro sistema particular, exponiendose la forma que se evalua el mismo.



#### 4.3.- PERIODO DE INDUCCION

##### 4.3.1.- Determinación del periodo de inducción.

Como ya se ha mencionado anteriormente, el periodo de inducción es el espacio de tiempo transcurrido desde que se comienza la adición de aire al sistema reaccionante una vez conseguidas las condiciones de operación, hasta que comienza la absorción de oxígeno. Esto, ocasionará una disminución en la concentración de oxígeno de la corriente gaseosa de salida del reactor, parámetro que se ha utilizado para determinar experimentalmente el mismo.

La exactitud en el cálculo de este periodo, es bastante importante bajo un punto de vista cinético, ya que este va a determinar el origen de tiempos para la discusión de resultados de evolución de productos que se realizará posteriormente.

La técnica cromatográfica aplicada al análisis de la composición de la corriente gaseosa de salida del reactor, al ser de muy corta duración, permite establecer con gran exactitud el comienzo de la absorción de oxígeno como queda reflejado en la figura 22, en la que se ha representado la evolución de la concentración de oxígeno en función del tiempo para tres reacciones.

##### 4.3.2.- Efecto de las variables: Interpretación.

Los hechos enumerados con anterioridad van a servir como base, para la discusión de cuales son los procesos involucrados durante el proceso de iniciación del sistema en estudio, y que aunque en esencia se trate de la oxidación del mismo hidrocarburo, la variación de las condiciones operativas va a conferir unas características personales al mismo que lo van a diferenciar de los sistemas hasta ahora comentados.

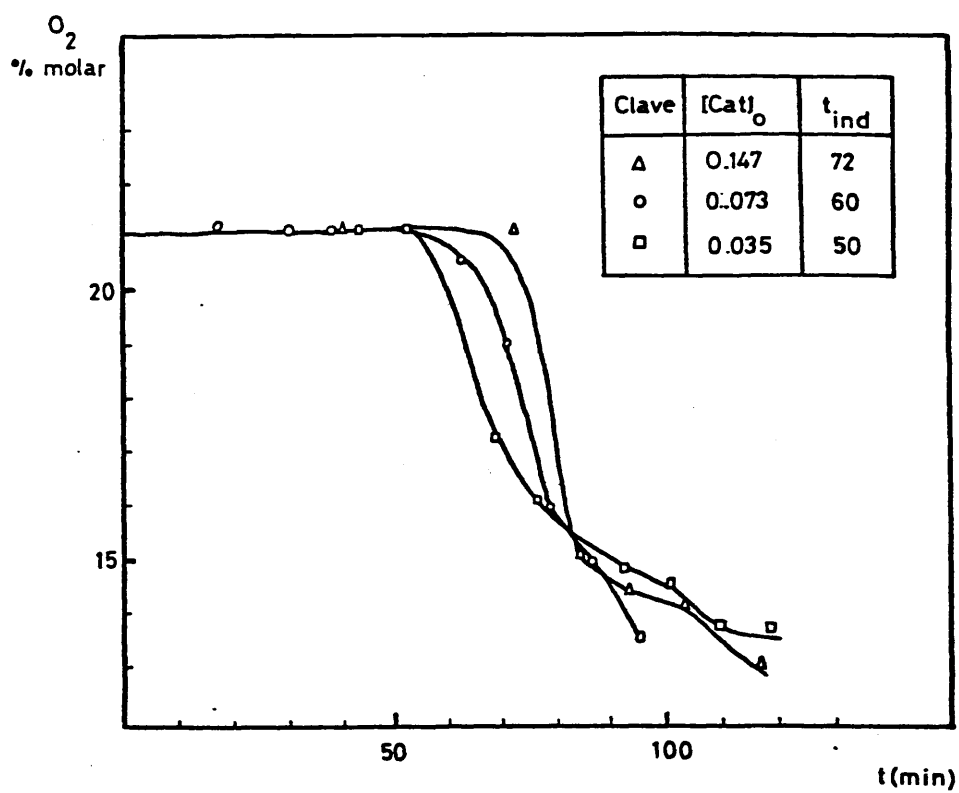


Fig. 22.- Evaluación del periodo de inducción ( $t_{ind}$ ), mediante el descenso de la fracción molar de oxígeno de los gases de salida del reactor. ( $[Cx]_0 = 3.22 \text{ M}$ ,  $T=95^\circ\text{C}$ )

Las diferencias fundamentales existentes con los otros sistemas operativos son la utilización de:

- Bajas temperaturas 90 °C frente a 150 °C.
- Concentraciones de catalizador del orden de 100 a 1000 veces superiores.
- Empleo de un disolvente: ácido acético.

Los resultados experimentales obtenidos en la presente investigación sobre la magnitud del periodo de inducción en función de las variables estudiadas, se recogen en la Tabla 14, y fundamentalmente muestran las mismas características que las encontradas en la oxidación convencional. Es decir, este aumenta conforme lo hace la concentración de catalizador, (gráfica 21) y disminuye en cuanto aumenta la concentración de ciclohexano. (aunque este efecto no se haya citado en bibliografía, al realizar la oxidación clásica con ciclohexano puro). Análogamente el comienzo de la reacción va acompañado con un cambio de valencia del catalizador, cuya magnitud, varía dependiendo de las condiciones iniciales de los reactivos (Fig. 56-59).

Estos hechos llevarían a establecer que el mecanismo que opera es el mismo en ambos casos. Pero existen una serie de diferencias operativas que hacen que tal hipótesis no sea válida en el presente caso.

En la discusión anterior se estableció que el mecanismo que era responsable del inicio de la reacción de oxidación era fundamentalmente la descomposición altamente catalizada del hidropéroxido y que de tal interacción resultaba la formación de un radical y la oxidación del catalizador al estado de mayor valencia, y que esta unida a las interacciones con los productos de reacción eran las causantes de la aceleración del proceso, y de la evolución del Co(III) en forma de máximo durante la reacción.

La utilización de ácido acético en este sistema hace que esta hipótesis no se cumpla, dado que estudios realizados (13,76) so

TABLA 14.- Periodo de inducción en función variables.

[C <sub>x</sub> ] M	[Cat]	[MEK]	t <sub>I</sub> (min)	T °C
3.22	0.147	0.299	72	95
	0.078	0.299	61	95
	0.035	0.299	52	95
1.88	0.147	0.299	87	95
	0.078	0.299	80	95
	0.035	0.299	75	95
5.9	0.07	0.299	30	95
3.22	0.147	0.299	100	90
	0.078	0.299	90	90
	0.0148	0.299	525	90
1.88	0.147	0.299	130	90
	0.078	0.299	120	90
	0.0148	0.294	200	90

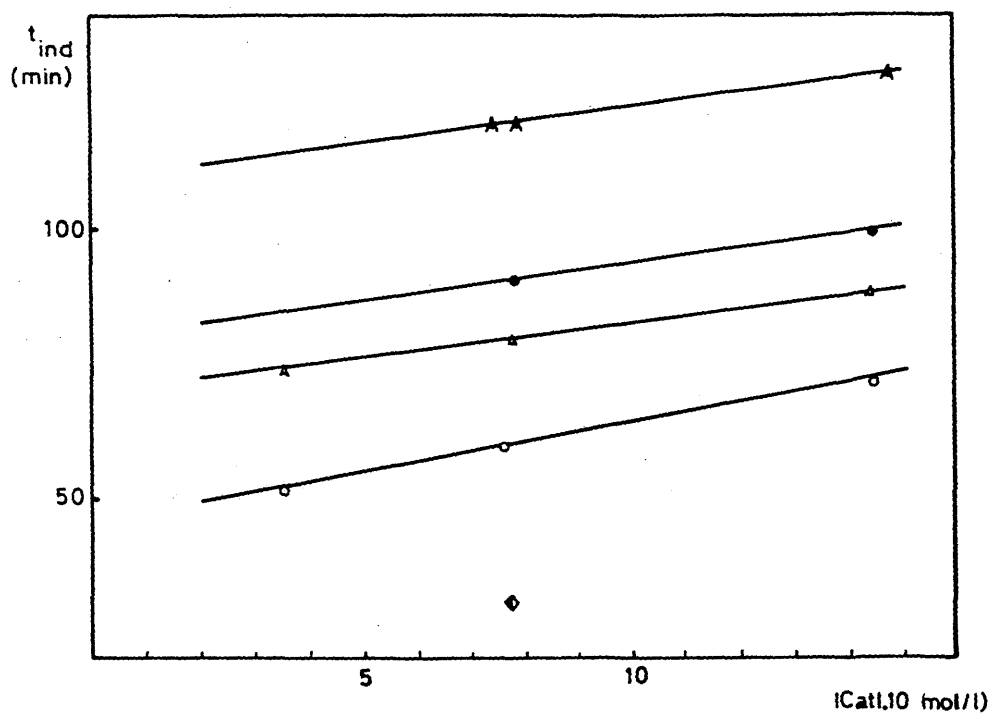


Fig. 23.- Efecto de la concentración de catalizador sobre el periodo de inducción, a varios niveles de ciclohexano inicial.

- $\blacktriangle$   $[Cx]_0 = 1,88$  M -  $T = 90$  °C.
- $\bullet$   $[Cx]_0 = 3,22$  M -  $T = 90$  °C.
- $\Delta$   $[Cx]_0 = 1,88$  M -  $T = 95$  °C.
- $\circ$   $[Cx]_0 = 3,22$  M -  $T = 95$  °C.
- $\blacklozenge$   $[Cx]_0 = 5,90$  M -  $T = 95$  °C.

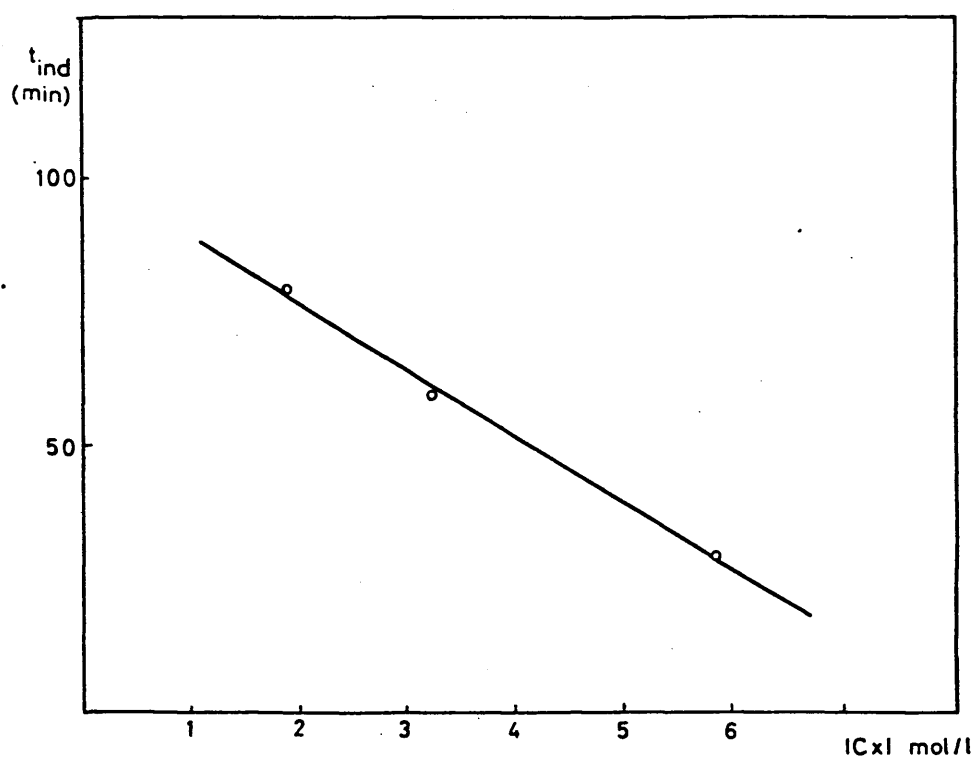


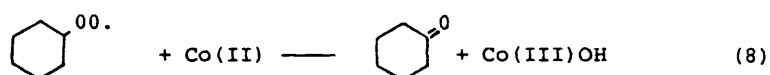
Fig. 24.- Efecto de la concentración de ciclohexano inicial sobre el periodo de inducción  $[Cat]_0 = 0,074$  M;  $T=95$  °C.

bre descomposición de hidroperóxidos en diferentes medios, han puesto de manifiesto que tal interacción cuando se realiza en presencia de disolventes con características polares (por ejemplo ácido acético), el catalizador permanece durante toda la reacción en la forma reducida. De esta forma se demostró que la etapa limitante del proceso catalítico de descomposición, cambia en función de las propiedades del medio en las que se realice y así en medios polares la reacción del hidroperóxido con el Co (III) sería la etapa más rápida, y por tanto esta no sería la causante del cambio de valencia operando en el catalizador durante oxidaciones realizadas en medios de estas características.

Bajo estas premisas, la descomposición del hidroperóxido inicialmente formado, se realizaría mediante la catálisis por la forma reducida del catalizador ya que así se adiciona, conduciendo a un aumento de la forma oxidada. Pero dado que la velocidad relativa con que se descompone el hidroperóxido mediante el Co (III) es 100 veces superior a la velocidad con que se efectúa por el Co(II) una vez que exista algo de la primera en el medio, la descomposición se realizaría con ella.

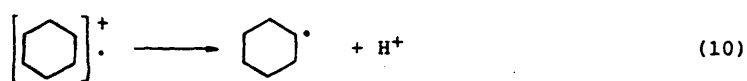
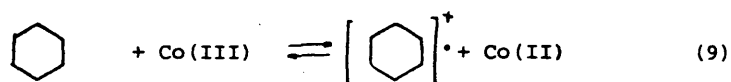
Experimentalmente se observa un aumento en la concentración de Co(III), y este incremento se debe asimilar a otro tipo de interacción de la forma reducida del catalizador que rinda a la evolución encontrada. Anteriormente se comentó que el efecto inhibidor del Co(II) observado en las oxidaciones clásicas se había relacionado con la capacidad de interacción que poseía esta forma con los radicales peroxi formados inicialmente en la reacción y que de tal reacción se generaban productos inactivos y Co(III). La formación de productos con menor reactividad que sus precursores radicálicos, era la culpable de la inhibición.

En estos sistemas en los que la concentración de catalizador es muy elevada, tal fenómeno se debe de incrementar, y debe ser la causante principal de la inhibición además de ser la responsable casi exclusiva del cambio de valencia operado en el catalizador.



Al igual que ésta, cualquier otro tipo de reacción, para las que en las condiciones clásicas se comprobó la participación del catalizador, se espera que estén altamente favorecidas al trabajar en estas condiciones. Una de ellas, la última que se comentó, la capacidad iniciadora del catalizador al ser adicionado en la forma oxidada.

En aquellos casos se dijo que esta capacidad era suficiente como para comenzar el proceso de oxidación, pero que la misma era desbordada por la alta velocidad del proceso radicalico en la reacción desarrollada. En este caso al ser la concentración de Co(III) que se alcanza durante la reacción muy elevada, y ya que la velocidad del proceso radicalico va a disminuir bastante al operar a unas temperaturas muy inferiores y a concentraciones de ciclohexano menores, es de esperar que la repercusión de esta reacción sea de gran importancia. La reacción entre el ciclohexano y el acetato de Co(III) se ha estudiado recientemente (31) y como se verá mas adelante se postula que ocurra mediante un proceso reversible de transferencia electrónica, en la que se forma un catión radicalico y Co(II) (reacción 9) posteriormente dicho catión radicalico genera un radical más un protón.



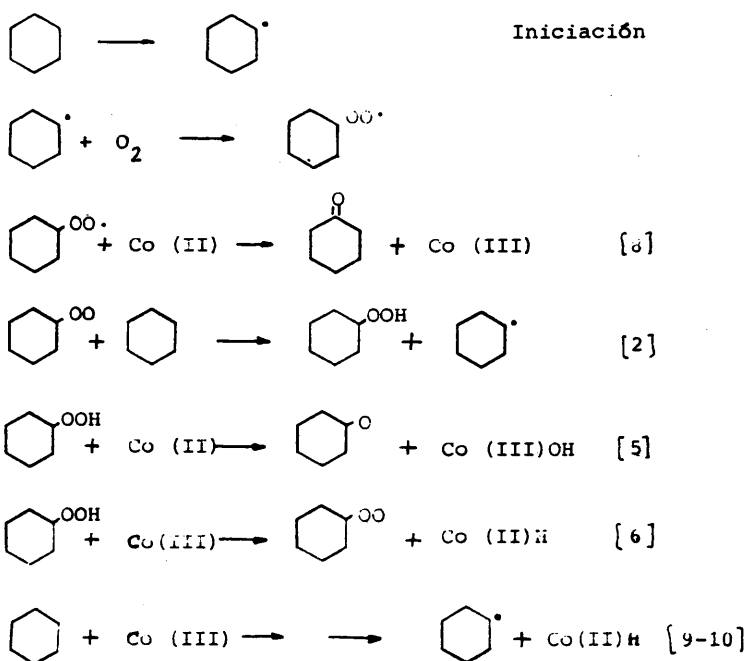
Este proceso por tanto va a estar también inhibido por el Co(II).



A la vista de estos planteamientos, el aumento en la concentración de Co(III) en el sistema por la reacción 8, llevará a que aparezca una nueva fuente de generación de radicales.

El hecho de que esta capacidad iniciadora no se muestre hasta una vez superada cierta concentración de Co(III),<sup>(Fig. 56-57)</sup> algunos autores la han achacado a la formación de complejos Co(III)-Co(II) (13) inactivos, aunque esta pueda estar simplemente causada por la reversibilidad de la reacción (9).

El conjunto de reacciones que van a operar inicialmente en la reacción serán:



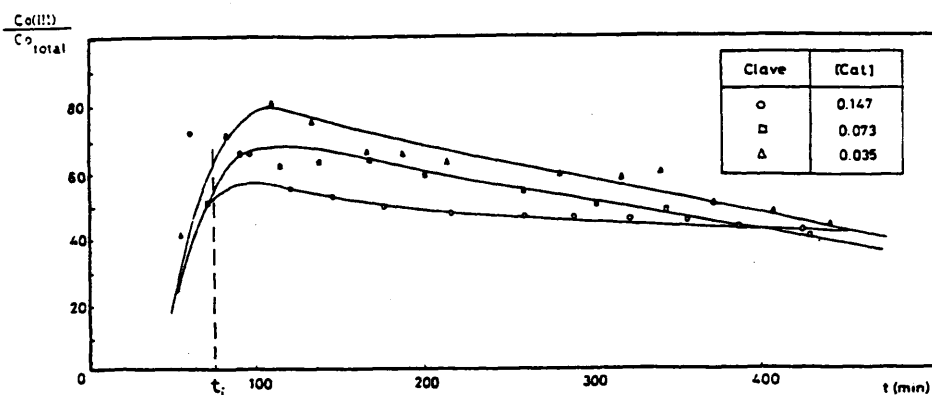


Fig. 56.- Evolución de la concentración de acetato de Co (III) expresado como porcentaje de Co(III) frente al Co total inicial, para diferentes concentraciones iniciales de catalizador. Condiciones:  $[Cr]_0 = 1.88 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MER]_0 = 0.299 \text{ M}$ .

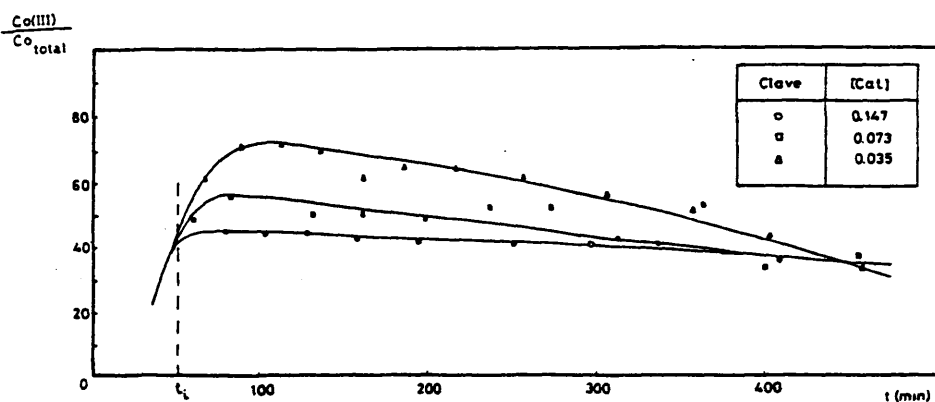


Fig. 57.- Evolución de la concentración de acetato de Co (III) expresado como porcentaje de Co (III) frente al Co total inicial, para diferentes concentraciones iniciales de catalizador. Condiciones:  $[Cr]_0 = 3.23 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MER]_0 = 0.299 \text{ M}$ .

Dado que en el sistema de la presente investigación se ha utilizado un promotor, el conjunto de transformaciones que este tendría sería el mismo que el ciclohexano, solo que se daría a una mayor velocidad. Debido a que el proceso de iniciación de la oxidación está provocado por la generación primaria de radicales a partir del iniciador, para evitar la posible interferencia que la variación en su concentración provocaría en la misma, todos los experimentos se han realizado con una concentración constante del mismo, con lo que la velocidad de iniciación se va a considerar constante e igual para todos los experimentos. Como la iniciación radicalica de cadenas a partir del ciclohexano, es un proceso muy lento a estas temperaturas (periodos de inducción observados mayores de 6 horas) se supone que la única fuente primaria de generación de radicales es a partir del promotor, y que la velocidad de este proceso es constante en todos los experimentos realizados, al ser constante la concentración inicial utilizada en todos ellos.

Con estos planteamientos se tendrá que las radicales inicialmente formadas a partir del promotor interaccionaran por dos vías competitivas una con el ciclohexano y otra con el catalizador, reacciones 2 y 8 respectivamente, de la primera se generaría el hidroperóxido del promotor o de ciclohexilo dependiendo del radical peroxi atacante, cuya descomposición por el  $\text{Co(II)}$  (reacción 5; inicialmente éste sería el proceso mayoritario al adicionarse el catalizador en este estado) rendiría a la formación de un nuevo radical más  $\text{Co(III)}$ .

Por lo tanto mediante el proceso de interacción con el ciclohexano, globalmente se formarían dos radicales más el  $\text{Co(III)}$  y por el otro ciclohexano y  $\text{Co(III)}$ , por lo que el primer proceso rendiría a una mayor velocidad global en la generación de  $\text{Co(III)}$  (agente iniciador de hecho, dos radicales generadas por uno atacante), aunque conforme vaya incrementándose la concentración de  $\text{Co(III)}$  en el medio, la descomposición del hidroperóxido se realice por él.

De esta forma cuanto mayor sea la concentración de ciclohexano para una concentración de catalizador dada, más efectivamente competirá el primero, teniéndose que observar unos periodos de inducción menores con su aumento, como efectivamente se observa experimentalmente.

El efecto contrario se observa cuando aumenta la concentración de catalizador. (Fig. 23).

La distribución de productos primarios de reacción, como se discutirá más adelante, respondería a un esquema como el planteado, con la formación simultanea de tres productos, hidroperóxido de ciclohexilo, ciclohexanol y ciclohexanona. En todos los experimentos se observa una preponderancia de la concentración de alcohol sobre la cetona en los primeros momentos de la reacción.

Este hecho podía explicarse atendiendo a la descomposición de hidroperóxido formado inicialmente se realiza a través del  $\text{Co(II)}$  que lleva a la formación del radical alcoxi, que por abstracción de hidrógeno formaría ciclohexanol, este mecanismo cambiaría conforme aumentara la concentración de  $\text{Co(III)}$  en el medio, ya que entonces la descomposición del hidroperóxido se realizaría por interacción con él, siendo el producto de reacción un radical poroxi, cuya evolución no daría ya cuantitativamente el alcohol, y primaría en este caso la formación de cetona.

Un hecho anómalo ocurre cuando se trabaja a concentraciones de catalizador bajas del orden de  $1.10^{-2}$  molar. En estos casos el periodo de inducción aumenta (Tabla 14, con una tendencia que está en clara contradicción con todo lo anteriormente expuesto. Una explicación a este hecho y que resultaría en la validez de los postulados realizados, sería la disminución de la velocidad de la descomposición catalítica del hidroperóxido de ciclohexilo, que bajo estas circunstancias sería el producto mayoritario de la interacción del radical poroxi, al estar el catalizador en muy baja concentración, y en cuya descomposición se generarían mas radicales que continuarían el proceso.

Experimentalmente se encuentra en bibliografía (50), que la descomposición catalítica de hidroperóxidos alquílicos, así como el  $H_2O_2$  responden a una cinética de este tipo:

$$-\frac{d[ROOH]}{dt} = \left[ K_d + K_1 \cdot Co(II) + K_2 \cdot Co(II)^2 + K_3 \cdot Co(III) \right] \cdot [ROOH]$$

es decir de orden cambiante respecto al  $Co(II)$ , siendo la relación de constantes  $K_2/K_1 = 100-1000$ . El cambio de orden se realiza al sobrepasar cierta concentración de catalizador. Así:

hidroperóxido de tertbutilo: obedece una cinética de primer orden cuando la  $[Co(II)] < 5 \cdot 10^{-3} M$  y a uno de 2º orden cuando  $[Co(II)] > 10^{-2} M$ .

hidroperóxido de cumeno:  $[Co(II)] < 10^{-2} M$  cinética de primer orden  
 $[Co(II)]_0 > 2 \cdot 10^{-2} M$  cinética de segundo orden.

Suponiendo un comportamiento semejante para el hidroperóxido de ciclohexilo y teniendo en cuenta que los resultados anómalos ocurren en unos niveles de catalizador similares a los que se produce el cambio de orden en la cinética de la descomposición, se puede postular que en estos experimentos, el proceso sigue una ley de 1er orden y cuya velocidad es 100-1000 veces menor de lo que ocurre a concentraciones mayores, y por lo tanto el periodo de inducción aumentaba considerablemente. El hecho de que se obtengan un periodo de inducción mayor a mayor concentración de ciclohexano inicial (contrario a la discusión anterior) respondería a que en una, los radicales peroxi del promotor son gastados efectivamente con el ciclohexano y en el otro caso sería mayor la competencia del catalizador al disminuir la concentración de ciclohexano, lo que llevaría a alcanzar con mayor rapidez la concentración de  $Co(III)$  necesaria para iniciar el proceso.

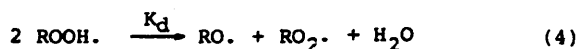
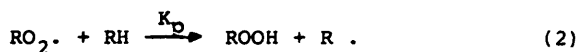
#### 4.4.- DESAPARICION DE REACTANTES.

##### 4.4.1.- Ciclohexano.

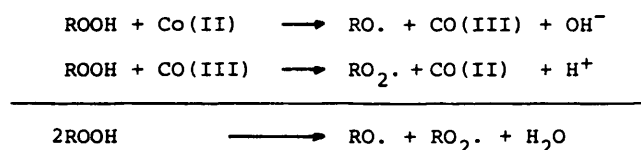
En el párrafo anterior se ha planteado que el sistema en estudio, se aparta del esquema general de oxidación aceptado en el caso de que las mismas se lleven a cabo con adiciones pequeñas de catalizador, dando mayor importancia a las acciones que este puede efectuar en el mecanismo global, presentes en los sistemas anteriores pero que a causa de su pequeña concentración eran desbordados por la mayor velocidad del proceso radicalico, y por ello su acción sólo se traducía en su capacidad como agente de descomposición de hidroperóxidos.

Considerando los reactivos adicionados inicialmente a la mezcla de reacción, la presencia del promotor (metiletilcetona - MEK) provoca que el sistema se debe considerar como una cooxidación de la misma con el ciclohexano. Para este tipo de oxidaciones compuestas y en general para la oxidación de hidrocarburos, Walling (77) ha desarrollado una serie de ecuaciones que describen la velocidad de desaparición del hidrocarburo, dependiendo del tipo de esquema radicalico considerado, en base a la aplicación de las teorías de estado estacionario para la concentración de radicales.

Suponiendo por tanto, que la principal fuente de radicales iniciadores provengan de la descomposición del hidroperóxido, y las demás etapas radicalicas, las normalmente aceptadas, se tendrá en siguiente esquema de reacciones, válido para ambos sustratos.



En la que la reacción (4) sería la ecuación resultante de la acción catalítica de las dos formas del catalizador sobre el hidroperóxido:



Aplicando también para el hidroperóxido la hipótesis de estado estacionario, que supone que éste alcanza una concentración constante y baja en el sistema. Hasta que esta hipótesis no se cumpla, la reacción tendrá un carácter autocatalítico, y una vez logrado, el hidrocarburo desaparecerá con una velocidad "límite" dada por la expresión siguiente:

$$- \frac{d[\text{RH}]}{dt} = 3 K_p^2 \cdot [\text{RH}]^2 / 4 K_t$$

Si las consideraciones anteriores, se aplican al caso de una cooxidación, se llega a la expresión siguiente:

$$- \frac{d[R_1H]}{dt} = \frac{K_{P1}^2 \cdot [R_1H]^2}{2 K_t} (1+r)^2 \left[ \frac{1}{2(1+\alpha r)} + \frac{1}{1+r} \right]$$

en la que:

$$r = \frac{K_{P2} [R_2H]}{K_{P1} [R_1H]}$$

$$\alpha = K_{G2} \cdot K_{P1} / K_{G1} \cdot K_{P2}$$

$K_{P1}$  constante cinética de la reacción de propagación de  $R_1O_2$ .

$K_{G_1}$	Constante cinética de la reacción de propagación de $R_1O$ .
$K_t$	Constante cinética de la reacción de terminación de $RO_2$ . suponiendo que ambas radicales peroxi ( $R_1OO\cdot$ y $R_2OO\cdot$ ) poseen la misma.

y los coeficientes 1 y 2 representarían a las dos sustancias que sufren la oxidación conjunta.

Como se puede observar, en la expresión no aparece ningún término correspondiente al catalizador, por lo que la velocidad de oxidación del hidrocarburo, sería independiente de la concentración del mismo.

Los resultados experimentales obtenidos en la presente investigación, vienen recogidos en las figuras 25-33 en las que se muestra la evolución de la conversión de ciclohexano en función del tiempo efectivo (tiempo real- periodo de inducción), para diferentes valores de concentración de catalizador y de ciclohexano iniciales, para diferentes temperaturas.

Como se puede observar en las figuras 25 y 26 las curvas de conversión-tiempo obtenidas, son dependientes de la concentración inicial de catalizador, alcanzándose para un tiempo dado, mayores conversiones cuanto mayor es la concentración de catalizador.

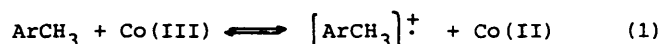
Estos resultados están en clara contradicción con los esperados teóricamente y no hacen sino confirmar la validez de la hipótesis planteada, del gran peso específico que tiene la participación del catalizador en las diferentes etapas de la reacción radicalica en cadena (propagación y terminación).

La interacción directa entre el ciclohexano y el acetato de cobalto (III) en ausencia de oxígeno, ha sido comprobada por Onopchenko (31), quien cita que los productos principales de dicha reac-

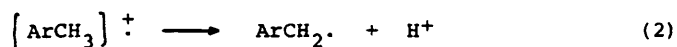


ción son la 2 acetoxiciclohexanona y acetato de ciclohexilo. Estos autores proponen que dicha interacción se realiza por un mecanismo análogo al que tiene lugar en la oxidación de hidrocarburos aromáticos por Co(III), reacción sobre la que en los últimos años se han realizado una gran cantidad de trabajos, dada la gran importancia práctica que poseen. En este sistema se ha llegado a establecer (14-15) que el mecanismo por el que procede, en el caso del Co(III), es únicamente un proceso de transferencia electrónica entre ambos reactivos, habiendo correlacionado el potencial de ionización del sustrato, con la reactividad del mismo en dicha reacción e independientes de la fuerza del enlace C-H en el sustrato (78).

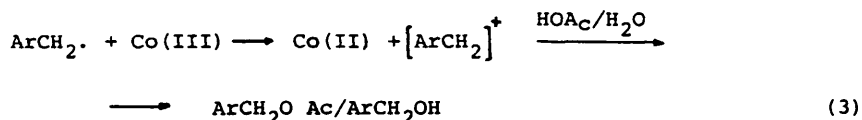
Mediante este proceso se ha postulado la formación reversible de un catión radicalico:



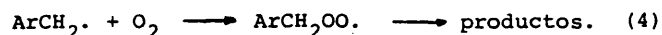
con la posterior formación de radicales a partir del mismo.



Los productos de reacción se obtienen por reacciones posteriores de estas radicales con Co(III)



o en presencia de oxígeno:



Existen una serie de divergencias a la hora de plantear la participación o no del Co(III) en la reacción 2. Esta divergencia se plantea en función de las cinéticas de oxidación del hidrocarburo obtenidas en presencia o no de oxígeno. En ausencia de oxígeno se obtienen unas cinéticas como la siguiente:

$$-\frac{d[Co(III)]}{dt} = K \cdot \frac{[RH] \cdot [Co(III)]^2}{[Co(II)]}$$

que implicaría la participación del Co(III) en la 1ª y 3ª etapas ya que sería por la reacción 3 por la que se obtendrían productos.

En cambio, en presencia de oxígeno, se han encontrado diferentes cinéticas de desaparición del hidrocarburo que difieren en el orden observado para el Co(III). Otros autores dan ecuaciones conteniendo dos términos, para explicarse la actuación del Co(III) en diferentes formas complejas. De esta forma las cinéticas con ordenes parciales en Co(III) de 1, se interpreta suponiendo la no participación de este en la reacción 2, y suponiendo lo contrario en cinéticas de segundo orden.

Para el caso del ciclohexano, los autores antes mencionados (31) han comprobado que se cumplen las principales características encontradas en las oxidaciones de aromáticos, no encontrándose únicamente el efecto isotópico del deuterio en la reacción, explicándolo en función de que este efecto existe en aromáticos debido a la rapidez con que se efectúa el proceso de transferencia electrónica que hace que la etapa limitante sea la reacción (2) origen de este efecto y en cambio para hidrocarburos saturados, a causa del menor potencial de ionización del mismo, el proceso de transferencia electrónica estaría menos favorecido, y por tanto sería la relación  $K_1/K_2$  la que gobernaría la velocidad del proceso.

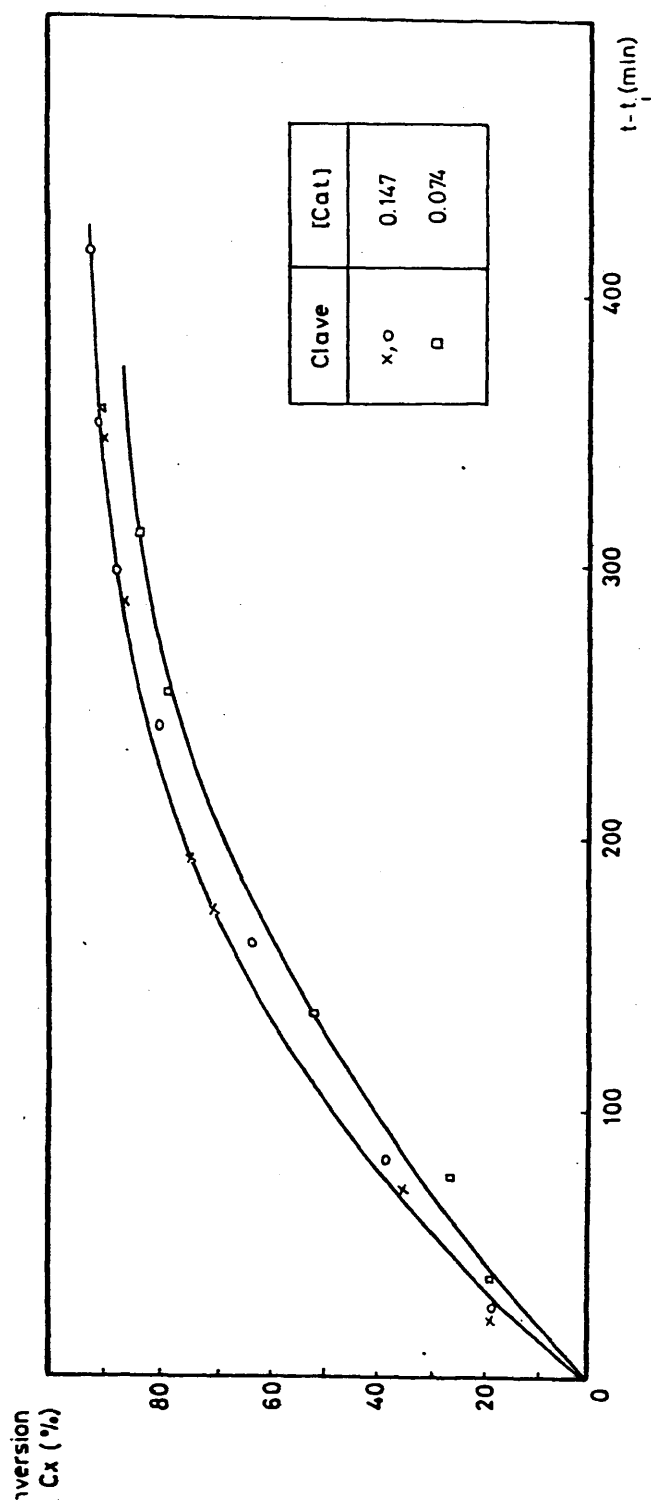


Fig. 25.- Efecto de la concentración de catalizador inicial sobre la conversión de ciclohexano. Condiciones:  $[Cx]_0 = 3,23 \text{ M}$ ;  $[MEK]_0 = 0,299 \text{ M}$ ;  $T = 90^\circ \text{C}$ .

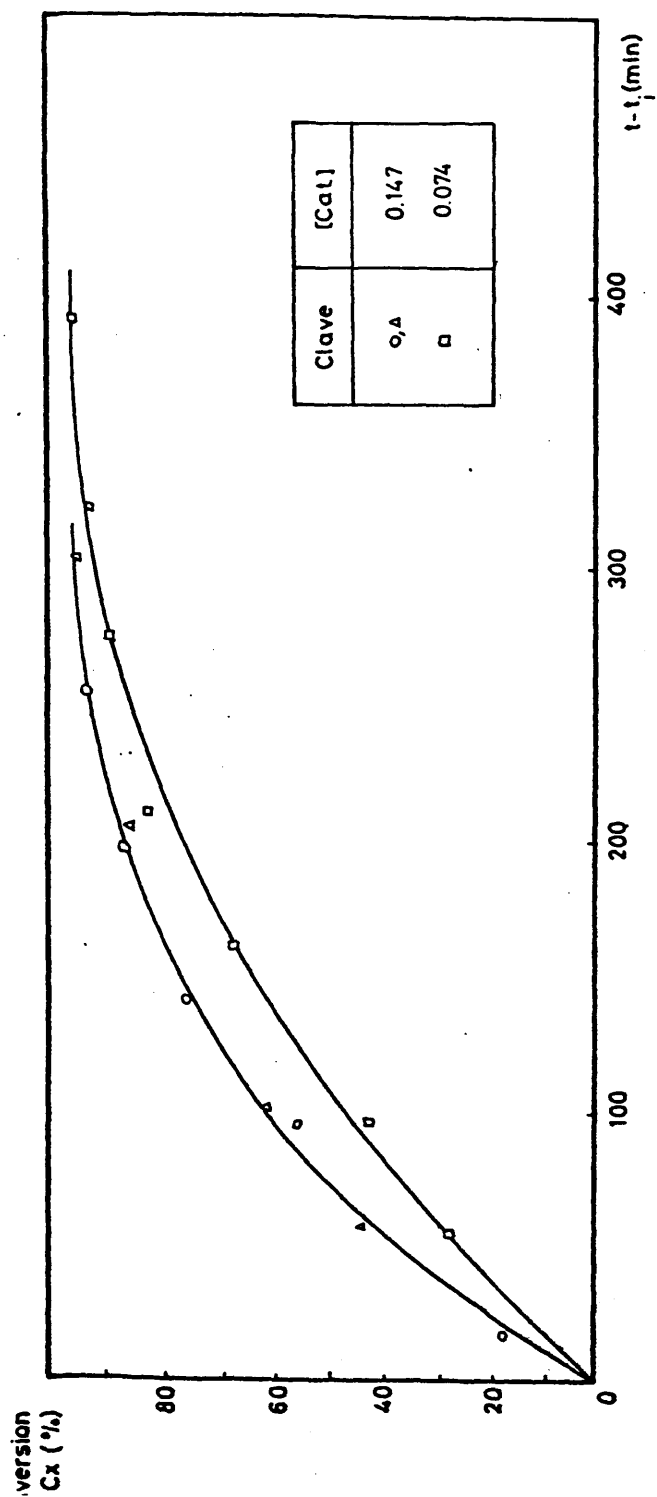


Fig. 26.- Efecto de la concentración de catalizador inicial sobre la conversión de ciclohexano. Condiciones:  $[Cx]_0 = 1,88 \text{ M}$ ;  $[MEK]_0 = 0,299 \text{ M}$ ;  $T = 90^\circ \text{C}$ .

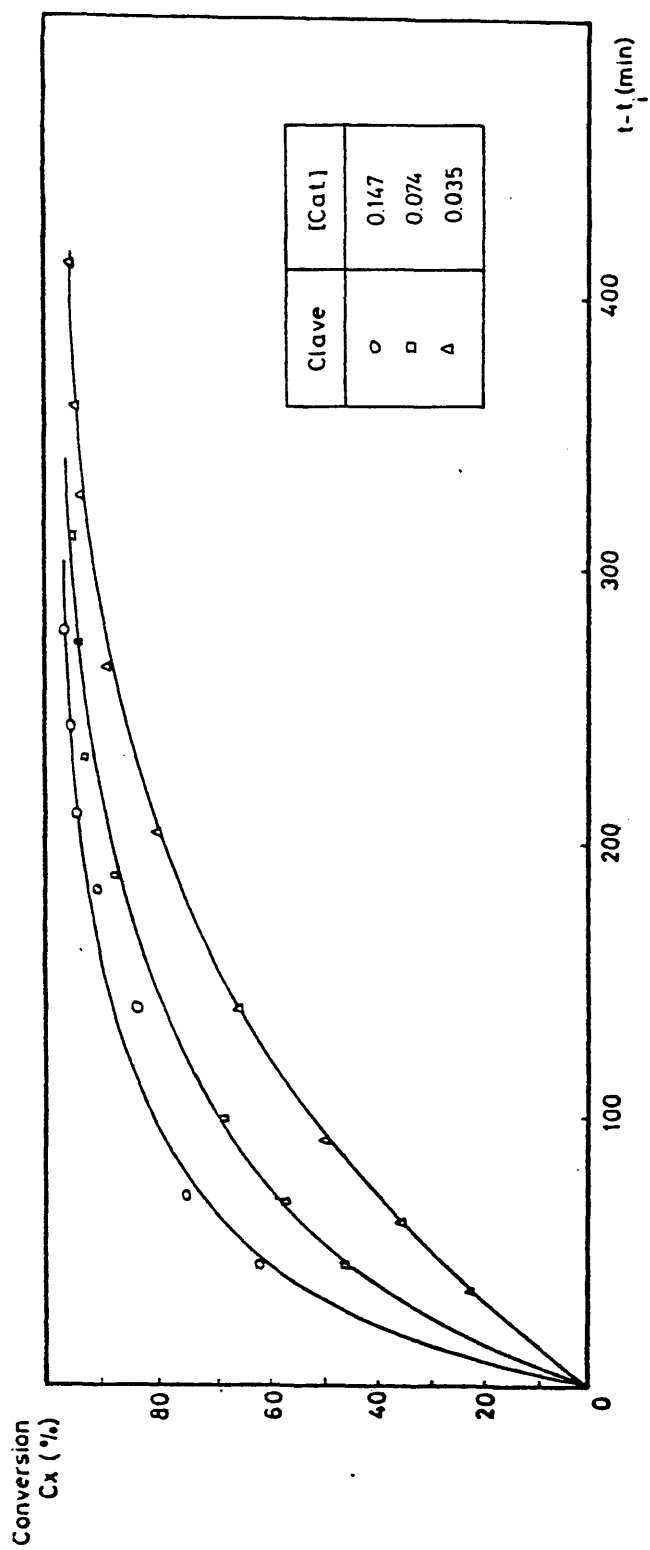


Fig. 27.- Efecto de la concentración de catalizador inicial sobre la conversión de ciclohexano. Condiciones:  $[C_x]_0 = 1,88 \text{ M}$ ;  $[MEK]_0 = 0,299 \text{ M}$ ;  $T = 95^\circ \text{C}$ .

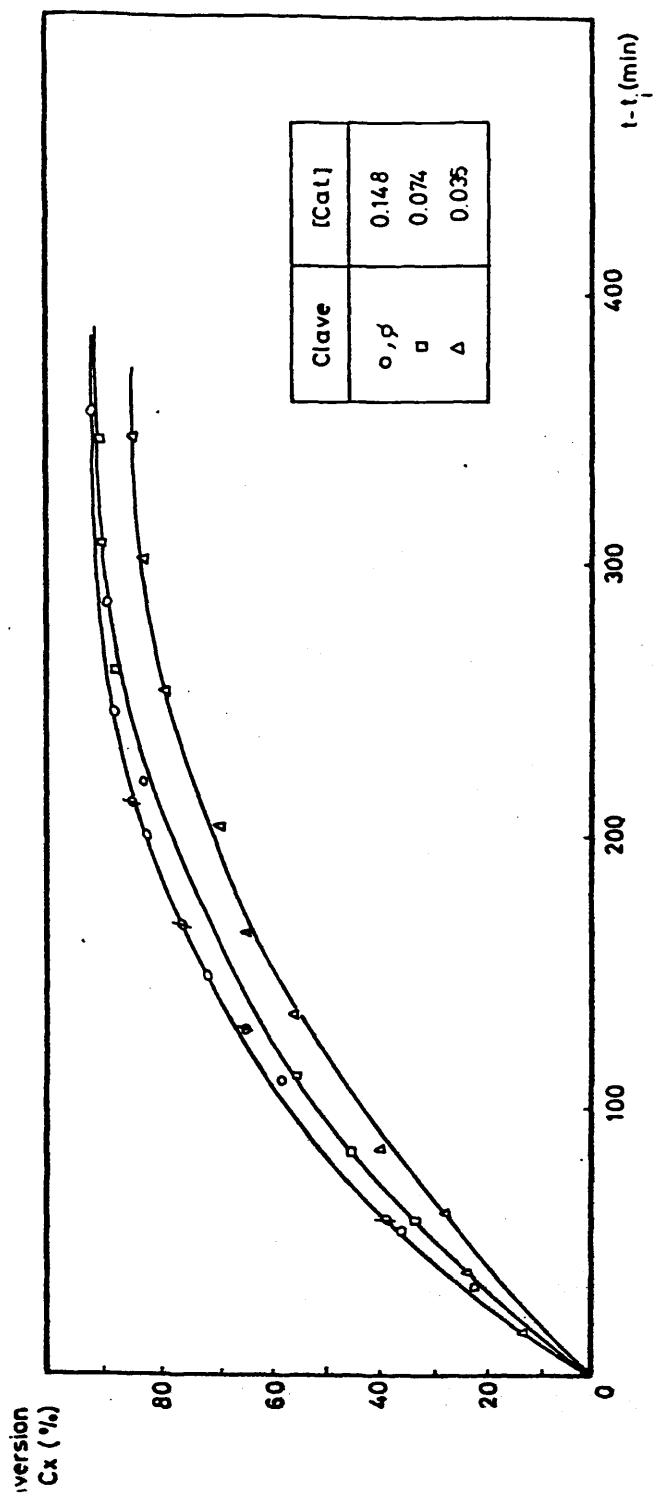


Fig. 28.- Efecto de la concentración inicial de catalizador sobre la conversión de ciclohexano. Condiciones:  $[Cx]_0 = 3,23 \text{ M}$ ;  $[MEK]_0 = 0,299 \text{ M}$ ;  $T = 95^\circ \text{C}$ .

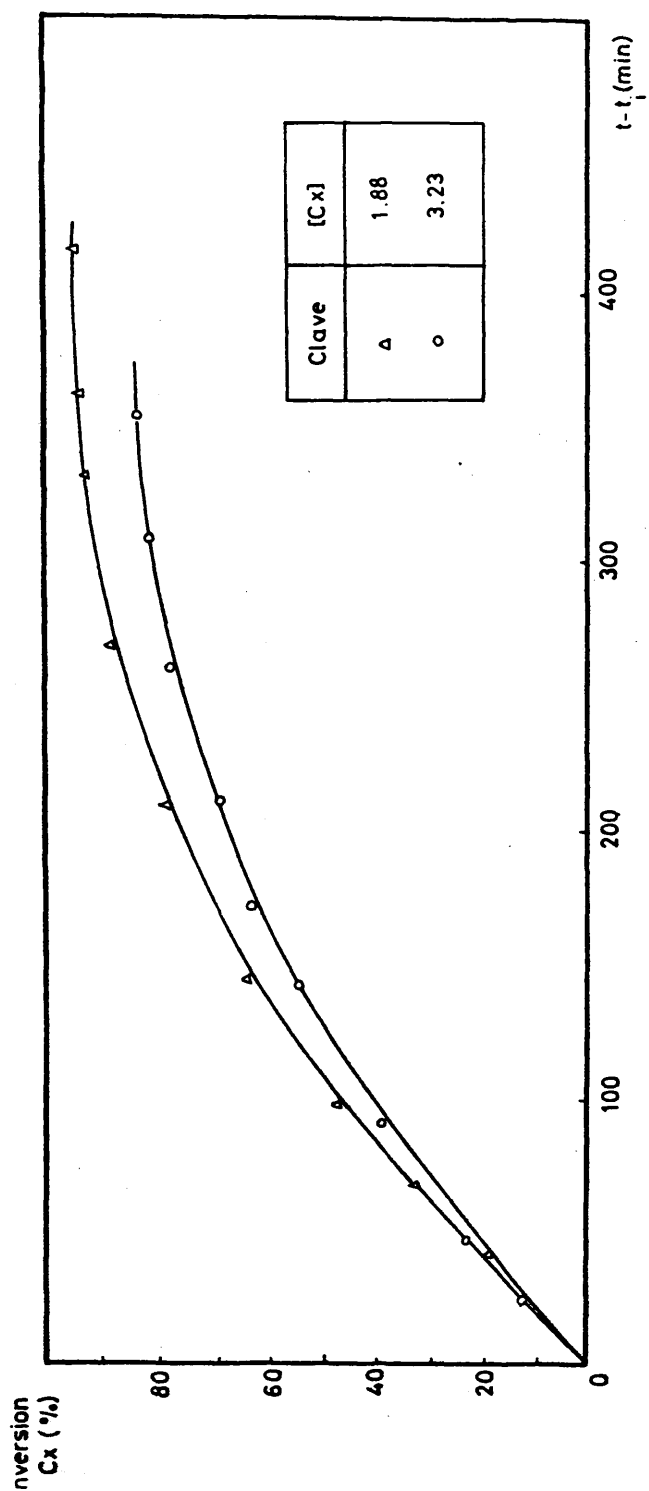


Fig. 29.- Efecto de la concentración inicial de ciclohexano sobre la conversión del mismo.  
 Condiciones:  $[\text{Cat}]_0 = 0,035 \text{ M}$ ;  $[\text{MEK}]_0 = 0,299 \text{ M}$ ;  $T = 45^\circ \text{C}$ .

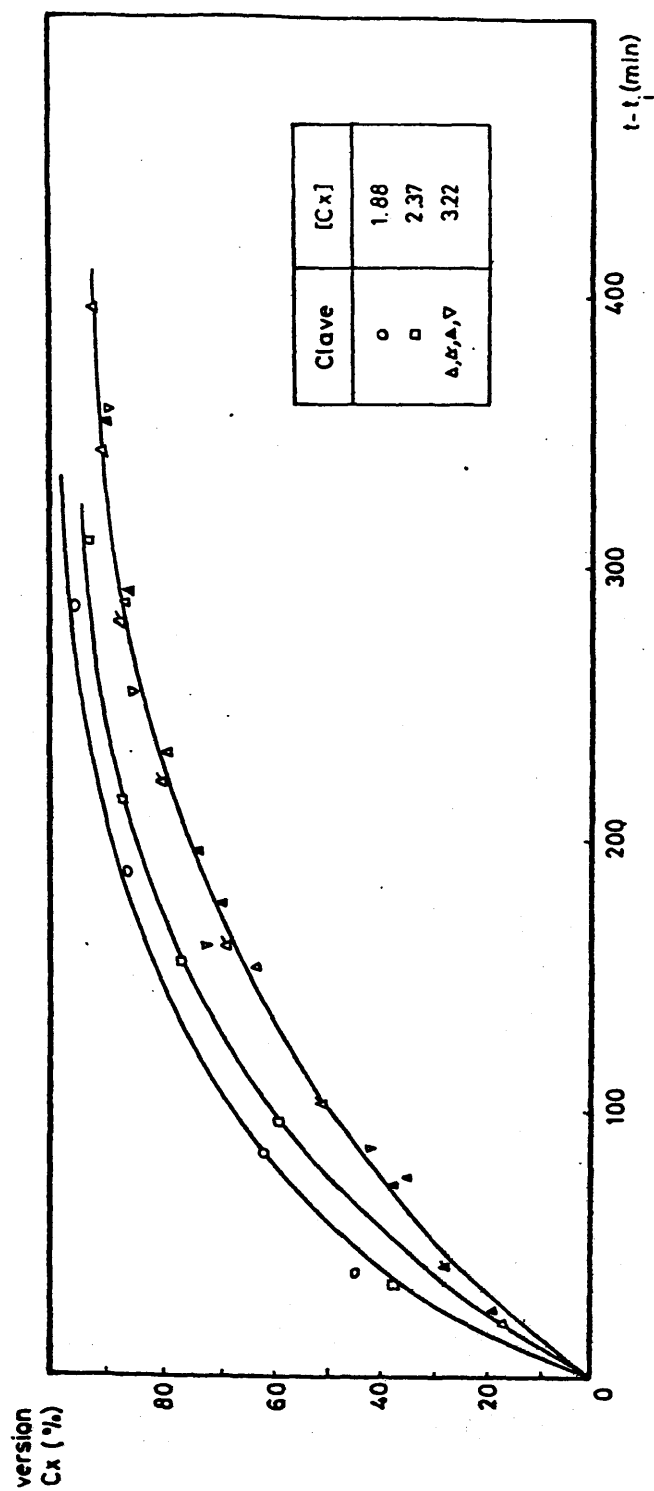


Fig. 30.- Efecto de la concentración inicial de ciclohexano sobre la conversión del mismo.  
Condiciones: [Cat]<sub>0</sub> = 0,147 M; [MEK]<sub>0</sub> = 0,299 M; T = 90 °C.



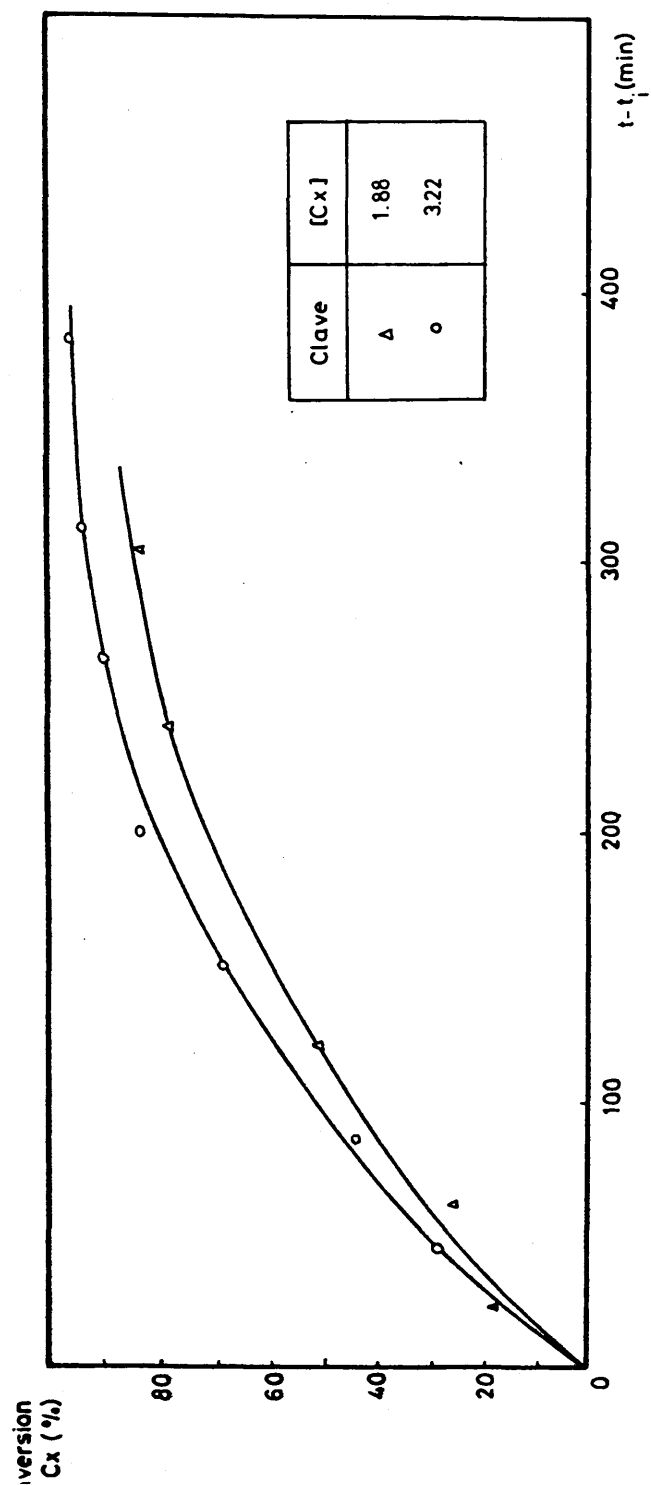


Fig. 31.- Efecto de la concentración inicial de ciclohexano sobre la conversión del mismo.  
 Condiciones:  $[Cat]_0 = 0,074 \text{ M}$ ;  $[MEK]_0 = 0,299 \text{ M}$ ;  $T = 90 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

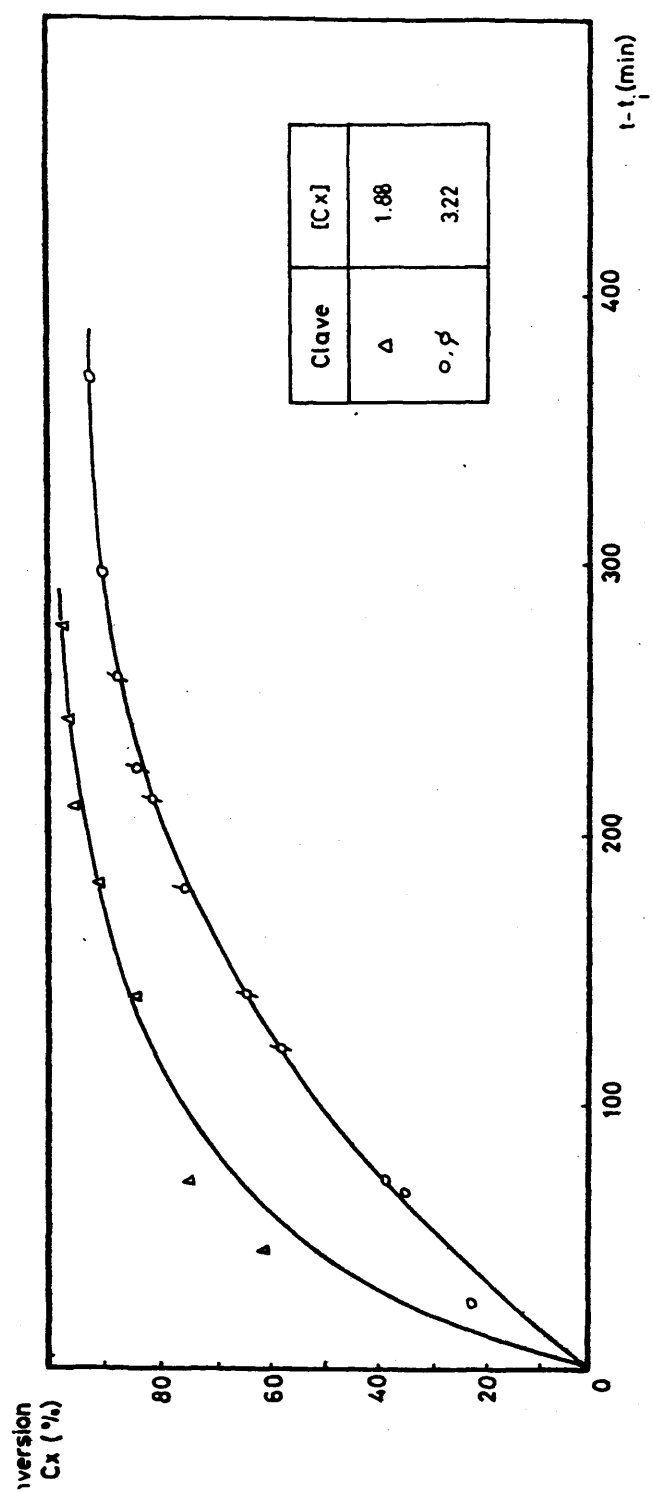


Fig. 32.- Efecto de la concentración inicial de ciclohexano sobre la conversión del mismo.  
 Condiciones:  $[Cat]_0 = 0,147 \text{ M}$ ;  $[MEK]_0 = 0,299 \text{ M}$ ;  $T = 95^\circ \text{C}$ .

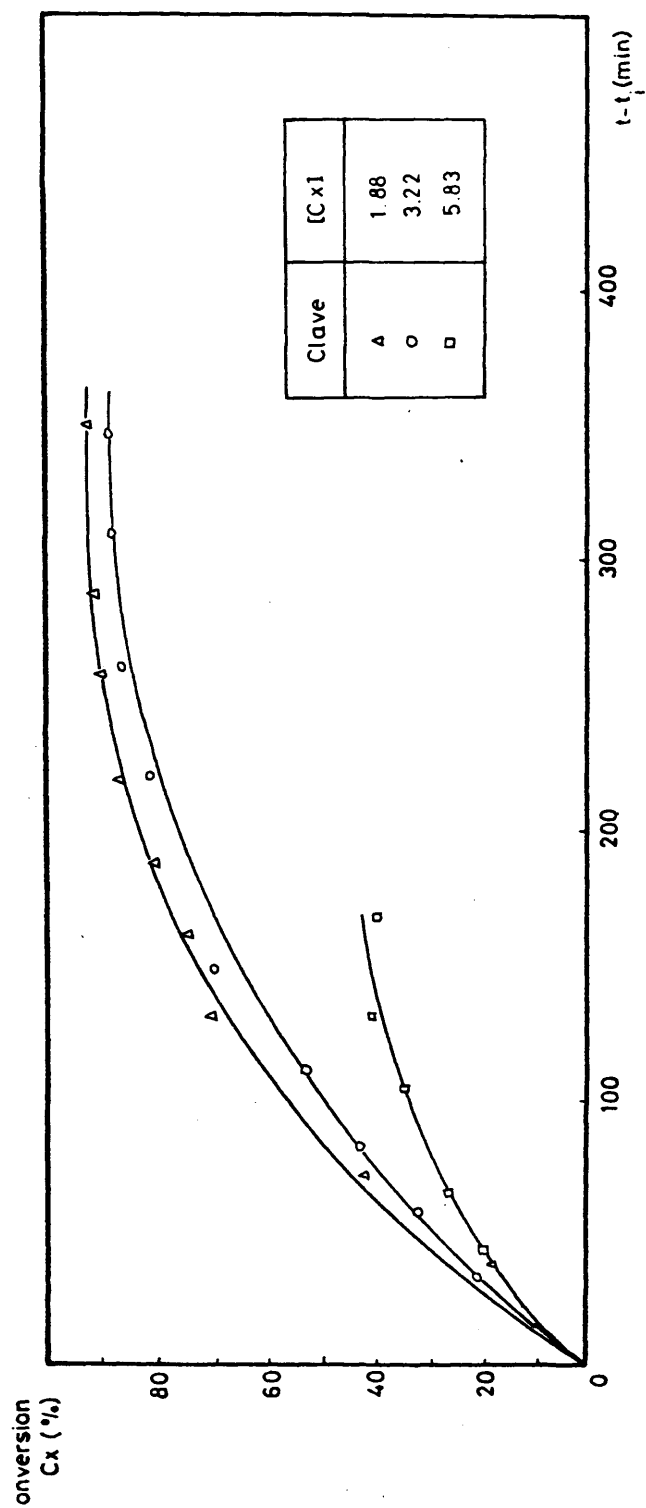


Fig.33.- Efecto de la concentración inicial de ciclohexano sobre la conversión del mismo.  
 Condiciones:  $[Cat]_0 = 0,074$  M;  $[MEK]_0 = 0,299$  M;  $T \approx 95$  °C.

#### 4.5.- FORMACION Y EVOLUCION DE LOS PRODUCTOS PRIMARIOS DE LA REACCION.

En los dos apartados precedentes, se ha puesto de manifiesto que la intervención de las formas oxidada y reducida del catalizador, en las diferentes etapas del mecanismo radicalico, comunmente aceptadas para describir la oxidación, explica las principales características macroscópicas observadas en la evolución del sistema bajo estudio.

La mayor velocidad a la que ocurren las reacciones en que interviene el catalizador frente a las de los procesos puramente radicalicos a esta temperatura hacen que las características globales encontradas se aparten en gran medida de las encontradas en oxidaciones térmicas, ó en las que utilizando catalizadores estós se adicionaron en pequeñas concentraciones, y a unos niveles de temperatura elevados.

Estas mismas desviaciones son observadas cuando se analizan los productos primarios a las que rinde la reacción realizada en estas condiciones. Los resultados obtenidos para los mismos, se muestran en la figura 35 en la que se ha representado la evolución de la concentración de ellos en función del tiempo. En las figuras siguientes se han representado los resultados obtenidos por Denisov y col. cuando la oxidación se lleva a cabo térmicamente en reactores de vidrio, acero y catalíticamente. (Fig. 36-38).

En ellas se puede observar que con tan solo modificar el material de construcción del reactor los resultados son diferentes en gran medida. Si en la oxidación realizada en reactores de vidrio la distribución de productos se ajusta a un esquema puramente radicalico en la que el producto primario principal es el hidroperóxido de ciclohexilo, cuya descomposición es la causa principal del efecto autocatalítico observado en la velocidad de oxidación, siendo este el agente inicial que es el responsable de la ramificación de-

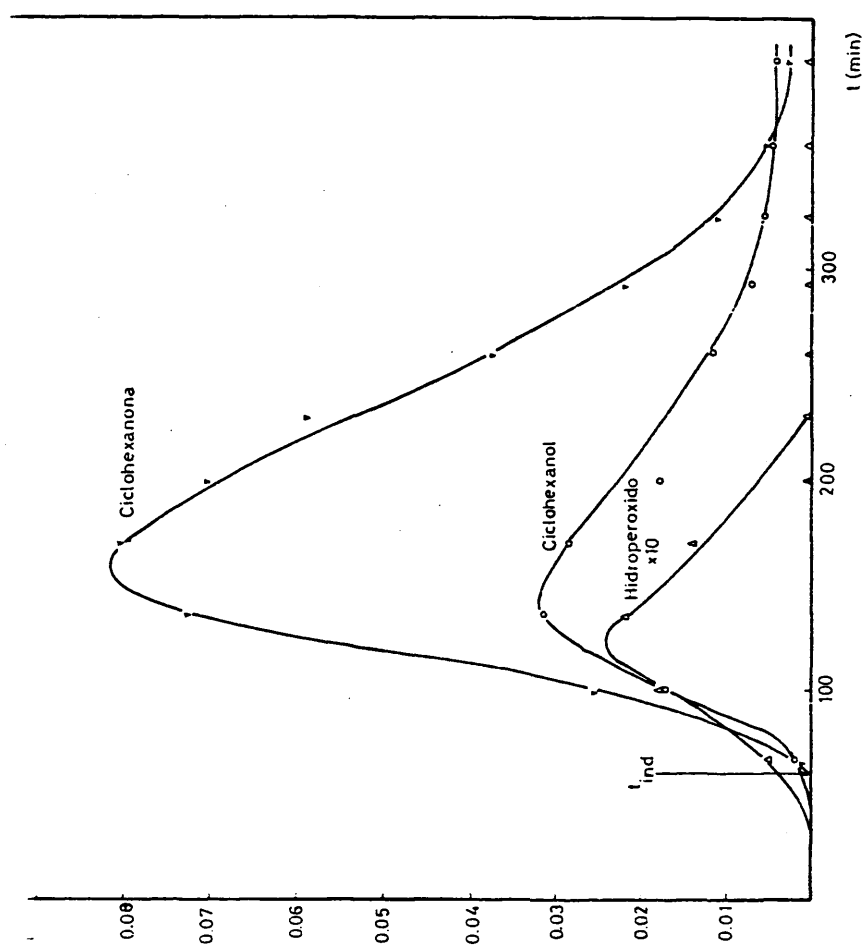


Fig. 35.- Evolución de la concentración de los productos primarios de oxidación de ciclohexano. Condiciones:  $[C^*]_0 = 1,88 \text{ M}$ ;  $[Cat]_0 = 0,074 \text{ M}$ ;  $[MEK]_0 = 0,299 \text{ M}$ ;  $T = 95^\circ \text{C}$ .

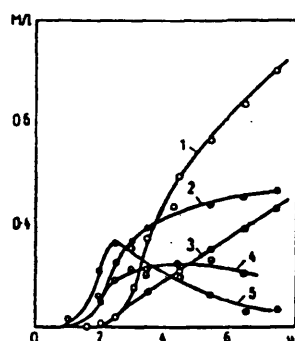


Fig. 36.- Cinética de formación de productos en la oxidación de ciclohexano en un reactor de vidrio. (155°C, 9 atm) (1)-ác. adípico; (2)-ciclohexanona; (3)-CO<sub>2</sub>; (4)-ciclohexanol; (5)-hidroperóxido de ciclohexilo (9, pg.154).

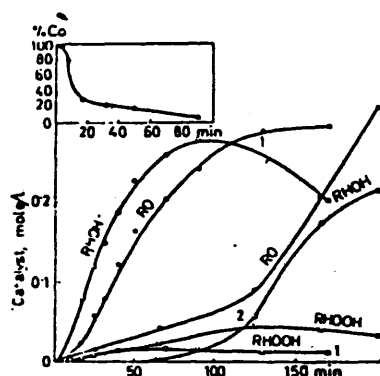


Fig. 37.- Cinética de formación de productos en la oxidación de ciclohexano, catalizada por 0,06% molar de estearato de cobalto (1) y sin catalizador (2) a 130°C. (●) cetona; (○) alcohol; (▲) hidroperóxido, (reactor de acero). La inserción muestra la variación del cobalto disuelto en función del tiempo, expresado como porcentaje del cobalto inicialmente cargado (9, pg.154-64).

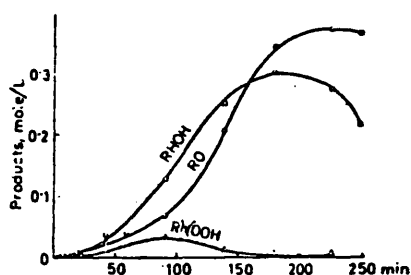


Fig. 38.- Cinética de formación de productos de oxidación de

generada de la cadena radicalica a través de las reacciones 8-13 del esquema mostrado en la Fig. 36.

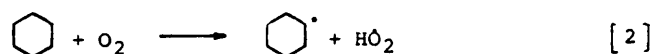
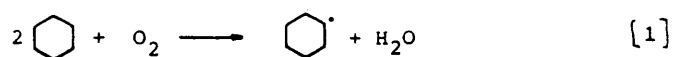
Las vias de formación del alcohol y la cetona vienen determinadas por la reacción de terminación 19, y a través de la descomposición del hidropéroxido. Como se puede observar en el esquema general (ramificación) existen numerosas vias de descomposición del mismo, y la repercusión de cada una de ellas va a variar con el transcurso de la reacción por la variación que experimentan los compuestos que con el transcurso de la reacción por la variación que experimentan los compuestos que con el interaccionan. Las constantes cinéticas de estas reacciones están en su mayoría determinadas (Ver apéndice), cabiendo destacar la elevada velocidad con que transcurre la descomposición via ataque radicalico y la descomposición bimolecular del mismo, que hace que aumente el predominio de la formación de cetona sobre el alcohol (aumento de la concentración de  $RO_2\cdot$  frente a  $RO\cdot$ ), además de que el ataque radicalico que sufren estos dos compuestos (principal via de su desaparición) es de 4:1 favorable al alcohol, lo que implica una ruta adicional de formación de cetona, ya que la oxidación del alcohol rinde casi cuantitativamente la cetona, además de una desaparición más rápida del mismo, que harian disminuir su presencia entre los productos.

La realización de la oxidación en un reactor de acero trae consigo un cambio profundo tanto en la evolución de productos como en las características macroscópicas de la misma, en relación a las características antes observadas. En este caso se observa una gran disminución de la concentración de hidropéroxido y formación inicial en paralelo de la cetoma.

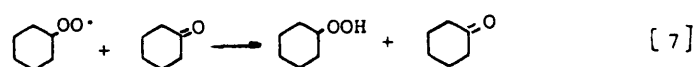
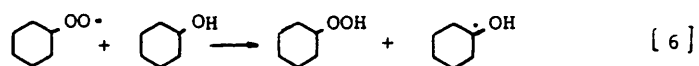
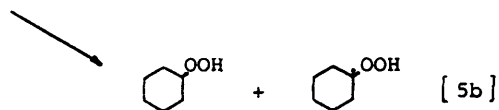
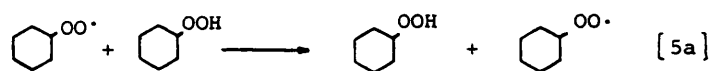
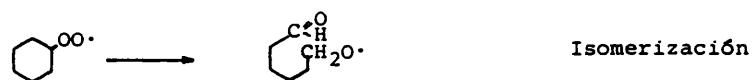
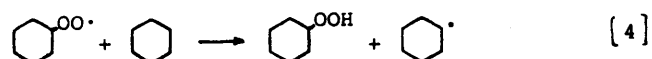
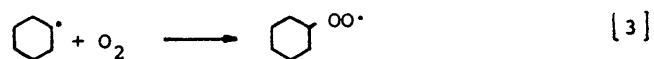
Además se tiene que en estas condiciones, el hidropéroxido de ciclohexilo deja de actuar como agente causante de la ramificación degenerada de la cadena radicalica, ocupando su lugar la ciclohexanona. Este hecho se ha comprobado mediante la adición de los mismos a una oxidación en curso (26), al observar que al añadir el hidropéroxido, la velocidad de oxidación no aumentaba, mientras que si lo hacia cuando se adicionaba ciclohexanona.

Fig. 39.- Esquema radicalico de oxidación térmica de hidrocarburos.

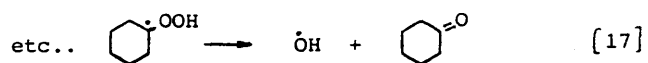
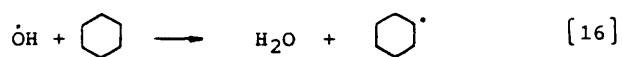
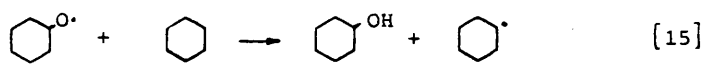
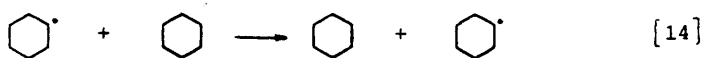
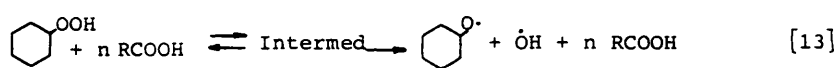
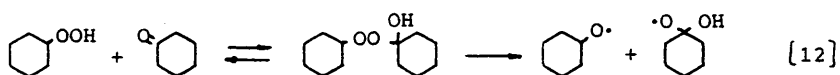
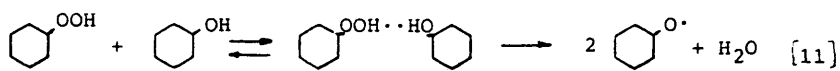
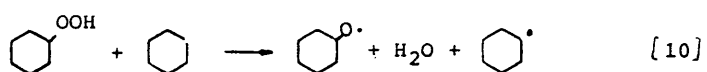
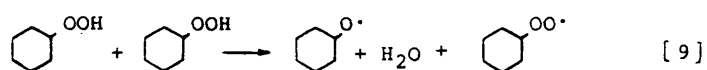
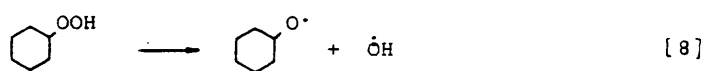
Iniciación



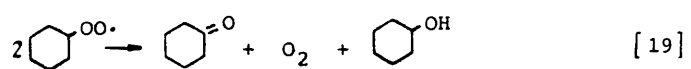
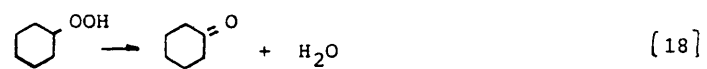
Propagación





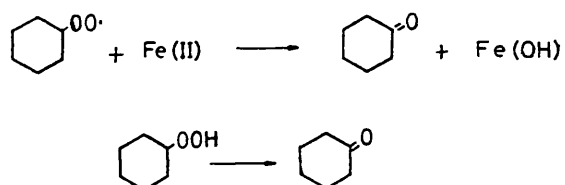


#### Terminación



Estos efectos se han atribuido al efecto de las paredes metálicas sobre la reacción e incluso a la posibilidad de participación de especies metálicas (Fe) disueltas a partir de ella (79). La mayor influencia estaría en favorecer selectivamente la descomposición molecular del hidroperóxido hacia la cetona (reacción 18), con lo que ya no se formarían especies radicálicas causantes de la ramificación. Esta acción además de eliminar varias rutas de formación de alcohol (reacciones 8, 10, 11, 12 y 13) formaría directamente cetona, lo que explicaría una preponderancia de este compuesto durante el transcurso de la reacción, además de la disminución de la concentración de hidroperóxido. Pero esta acción no explicaría la formación inicial de cetona que habría que buscarla por la interacción de los radicales peroxiciclohexil con las paredes metálicas del reactor. (reacción 20), que supondría por tanto un camino paralelo de evolución de estos radicales, que justificaría adicionalmente la menor concentración de peróxido.

Estas hipótesis vendrían avaladas por los resultados experimentales obtenidos en la oxidación de ciclohexano utilizando catalizadores metálicos heterogeneos (80) en la que se obtiene una mayor concentración de cetona que de alcohol.



La introducción de un catalizador en pequeñas concentraciones, provoca cambios a nivel general. Una serie de los mismos, como aumento de la velocidad de oxidación, relación con el periodo de inducción etc, ya han sido comentadas en el apartado anterior y adscritos a la capacidad del catalizador en intervenir en las etapas de iniciación y propagación de la cadena radicálica. En el aspecto de dis

tribución de producto la influencia ejercida por el mismo es enorme, ya que provoca la aparición simultanea de hidroperóxido, alcohol y cetona invirtiendo además la relación alcohol/cetona observada en reacciones no catalizadas.

Un hecho de gran importancia que ocurre durante la reacción, es la precipitación observada del catalizador tras un corto espacio de tiempo (30 min) del comienzo de la misma, por formación de adipato de cobalto insoluble en el medio de reacción. Este fenómeno viene a complicar en gran medida la interpretación de los resultados bibliográficos, al no poder considerar constante la concentración de catalizador, solubilizada, aunque la acción del mismo y su intervención en la reacción venga determinada por los cambios de valencia que sufre durante el transcurso de la misma.

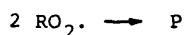
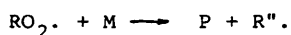
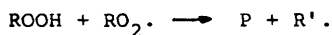
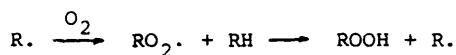
La naturaleza homogénea o heterogénea del proceso catalítico es un punto de vital importancia. Experimentos en los que la eliminación del medio de reacción del 50 al 85% del catalizador, no provocan cambios apreciables en el transcurso de la misma, demuestran el mecanismo homogéneo del mismo. La eliminación total del catalizador del medio de reacción al comienzo de la misma provoca retardo de la reacción y la relación de productos se aproxima a la obtenida en una no catalizada. La utilización de pequeñas concentraciones de catalizador mantiene el efecto regulador sobre la distribución de productos.

La adición del catalizador en la forma de adipato, que es ligeramente soluble su ciclohexano (fig 38), mantiene la relación alcohol/cetona característica de un proceso catalítico, pero en cambio no presenta la acción iniciadora puesta de manifiesto en ellos, y así en este sistema posee una forma autocatalítica, característica de procesos no catalíticos.

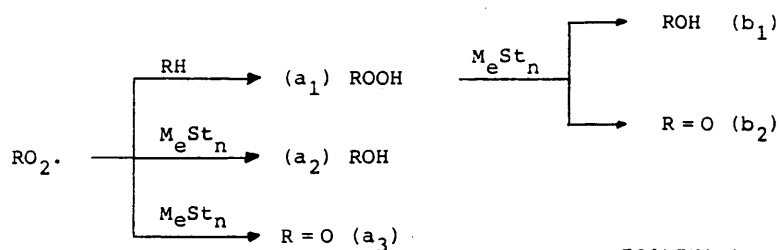
Por lo tanto se puede afirmar que el catalizador ejerce al principio de la reacción un notable efecto iniciador, que las interacciones del mismo provoca la aparición de alcohol y cetona y que el mismo precipita si la reacción se realiza con ciclohexano neto por lo que se han de considerar diferentes estados en la reacción. El proce

so de catálisis se debe a un mecanismo homogéneo, no participando en gran manera el catalizador precipitado. La adición de pequeñas concentraciones de catalizador provocan una relación alcohol/cetona características del proceso catalítico. Los cambios de valencia que sufre el catalizador durante el transcurso de la reacción no se deben únicamente a la interacción de este con el hidroperóxido sino también con productos de reacción, explicándose así la reducción del Co(III) en el transcurso de la misma.

El hecho de la formación predominante de alcohol sobre la cetona al comienzo de la reacción no tiene una causa justificada, ni tampoco se han planteado reacciones que atiendan a esta formación preferente, aunque si se haya mencionado que este efecto sea debido a la participación del catalizador en las reacciones de propagación de radicales y más puntualmente sobre su reacción con  $RO_2\cdot$  que lleve a la formación de productos (alcohol y cetona (26)). Habiéndose propuesto dos esquemas que explicarían el aumento de la velocidad con el incremento de catalizador y la disminución de la concentración de hidroperóxido.

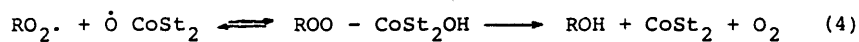
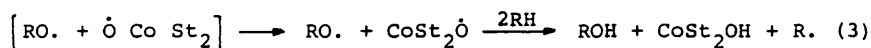
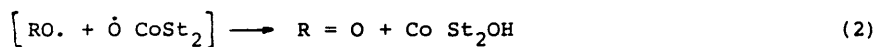
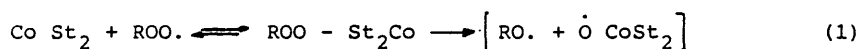


En estudios realizados posteriormente por Semenchenco y Solyanikov (81) establecieron que las vías principales de formación de alcohol y cetona estaban condicionadas a las reacciones del catalizador con los radicales ciclohexilperoxi y el hidroperóxido a través de un esquema:

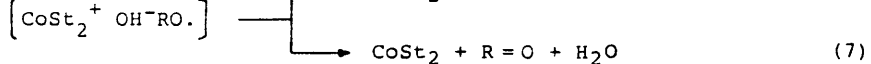
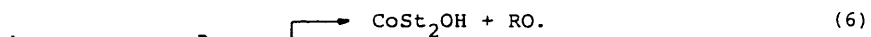
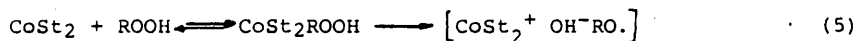


ESQUEMA 1

realizando estudios sobre la participación de cada una de las etapas, en función de las velocidades de formación de productos en un intervalo de temperaturas de 110-135 °C. La formación de alcohol y cetona mediante esta interacción se ha propuesto que se realice a través de la secuencia:



y análogamente para el hidropéroxido



Como se puede observar, estos autores postulan la formación tanto del alcohol como de la cetona a través de la mayor o menor facilidad con que los radicales pueden abandonar la "cage" (reacciones 2, 3 y 6, 7) formada tras la descomposición del complejo intermedio entre el catalizador con las radicales ciclohexilperoxi (reacción 1) o con el hidroperóxido de ciclohexilo (reacción 5). Por lo tanto la formación del alcohol estará supeditada a que el radical ciclohexiloxi, abandone la "cage" y pase al medio de reacción, en el que mediante una reacción de abstracción de hidrógeno con el sustrato forme el alcohol (reacción 3).

Esta propiedad está influenciada por las características del medio, estando determinada en un mayor grado por la viscosidad de la mezcla de reacción, que confiere una mayor o menor movilidad a los radicales (82). Esta propiedad se ha demostrado experimentalmente que es la que mayor influencia ejerce sobre la descomposición molecular o iónica de diferentes hidroperóxidos (n-decil, tetralil (83)). Para el caso de la oxidación de ciclohexano puro se han obtenido los siguientes valores de las constantes relativas: (Ver esquema 1) Tabla 15.

$$\frac{d[P_i]}{d[ROOH]} = \frac{a_i}{a_1} + \frac{b_i [ROOH]}{a_1 [RO_2 \cdot]}$$

$$[P_i] = \left[ \frac{a_i}{a_1} + \frac{1}{2} \frac{b_i}{a_1 [RO_2 \cdot]} \cdot [ROOH] \right] \cdot ROOH$$

$$\frac{[P_i]}{[ROOH]} = \frac{a_i}{a_1} + \frac{1}{2} \frac{b_i}{[RO_2 \cdot]} \cdot [ROOH]$$

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{k_c \cdot [Cat]}{k_1 \cdot [RH]} \quad \frac{a_3}{a_1} = \frac{k_d \cdot [Cat]}{k_1 \cdot [RH]}$$

TABLA 15.- Relaciones de constantes cinéticas del esquema de interacción de radicales ciclohexilperoxi e hidroperóxido de ciclohexilo con el catalizador. (Semenchaiko y Solyanikov. Zh. Fiz. Khim 47 (5) 1148-51 (1973)) (Ver esquema 1).

Catalizador	$10^{-5} [\text{cat}]$ mol / l	T °C	$a_2/a_1$	$a_3/a_1$	$10^{-5} K_C$ l/mol sec	$10^{-5} K_d$ l/mol sec	$1/2 \cdot b_1/a_1 [RO_2 \cdot]$	$1/2 \cdot b_2/a_1 [RO_2]$
Co Stn <sub>2</sub>	5	135	0.76	0.38	9.0	4.5	26	8
		110	1.00	0.50	3.8	1.9	50	20
		100	1.36	0.90	3.2	2.1	180	80
	15	110	2.15	1.45	2.8	1.9	200	80

De los datos mostrados en esta tabla se observa que conforme disminuye la temperatura, es mayor la participación de la interacción entre radicales y el catalizador frente a la reacción de abstracción de hidrógeno con el ciclohexano por parte de estos radicales.

El aumento de la concentración de catalizador ejerce una acción muy notable, que es directamente proporcional en el caso de la cetona, pero no así para el alcohol en el que el incremento de su concentración no es proporcional.

Atendiendo a las rutas de descomposición del hidroperóxido se observa un aumento también de ambas rutas conforme disminuye la temperatura.

Por lo tanto y a modo de conclusión la introducción del catalizador en la oxidación de ciclohexano modifica el esquema obtenido en la oxidación observada en reactores metálicos, al primar la formación de alcohol sobre la de la cetona, en dos partes;

- i) por interacción con radicales ciclohexil peroxi
- ii) por interacción con el hidroperóxido

eliminando la anterior formación predominante del hidroperóxido hacia la cetona, modificando así, la distribución de productos.

El papel que las características del medio juegan en este tipo de reacciones en las que radicales e iones van a estar presentes, va a ser decisivo a la hora de establecer cuales son los caminos de formación de cada compuesto, y en cuanto a las características íntimas del comportamiento de intermedios durante la reacción (84, 85).

El hecho de que dichas propiedades vayan cambiando conforme la reacción procede hace que dicho estudio vaya complicándose en gran manera. Si a esto unimos los diferentes hechos observados como precipitación parcial de catalizador y posibles cambios en la actividad del mismo por modificación de ligandos en el complejo metálico, el espectro de variables que se escapan a una medida cuantificable es enorme, y esto hace que al menos se tienda a eliminar en lo posible,



diferentes aspectos, como sería la precipitación del catalizador ó formación de fases líquidas, que dificultarían sobremanera el estudio de estas reacciones.

En el sistema bajo estudio, no existe ni la precipitación del catalizador ni formación de fases durante el transcurso de la reacción, al menos no se ha tenido constancia de ello, y por lo tanto la acción del catalizador va a ser uniforme, en lo que respecta a la concentración del mismo solubilizada aunque no se pueda afirmar lo mismo en cuanto a su actividad que vendrá determinada por la concentración de cada una de las especies y los diferentes ligandos que se introduzcan en la esfera de coordinación del complejo metálico. Por tanto los efectos que hasta ahora se han comentado en cuanto a su acción en la oxidación a nivel bajo van a estar potenciadas en un alto grado; debido a la alta concentración que de él se utiliza en este sistema.

- i) Capacidad iniciadora.
- ii) Capacidad inhibidora por reacción con radicales.
- iii) Interacción con productos de reacción.

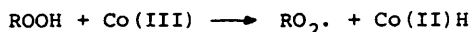
Si bien en esencia el tipo de interacciones que van a darse serán idénticas a las observadas en la oxidación de ciclohexano puro, la utilización de un disolvente va a influir en gran medida en la naturaleza íntima de las mismas, dando lugar a una serie de diferencias como experimentalmente se encuentran.

Así por ejemplo se tiene que la descomposición catalítica del hidroperóxido de ciclohexilo en medios de carácter polar se realiza preferentemente por su interacción con la forma oxidada del catalizador, contrariamente a lo que ocurría en medios apolares.

De esta forma, se va a eliminar o reducir drásticamente una de las rutas que rendía a la formación de alcohol a través de la reducción de la concentración del radical ciclohexiloxi precursor de aquel:



y en cambio se va a potenciar la presencia de radicales ciclohexil peroxi precursor de la cetona:

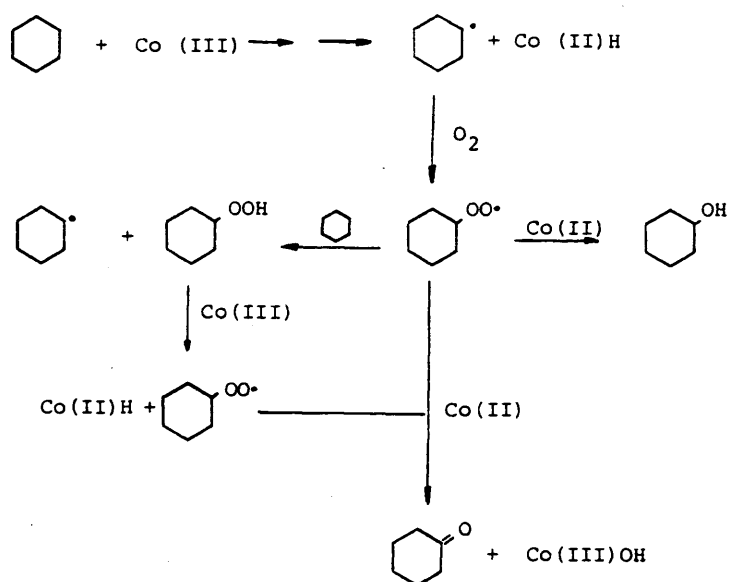


La diferencia de velocidades entre estas etapas también va a eliminar la ruta de formación de Co(III) aceptada para medios apolares, con lo que dicho aumento observado experimentalmente se ha de deber a la interacción con radiales peroxi.

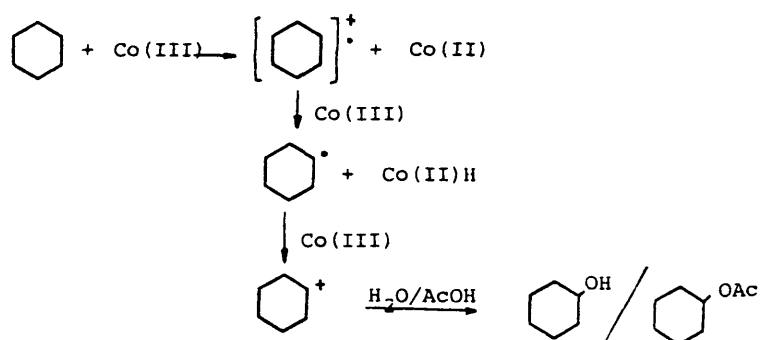
Aunque esta sea una de las causas que hagan que disminuya la concentración de alcohol observada experimentalmente, según se ha visto anteriormente, tanto el alcohol como la cetona provenían de la interacción del radical ciclohexil peroxi con el catalizador, y según la tabla mostrada se observaba que conforme aumentaba la concentración de catalizador, favorecía preferentemente la formación de cetona sobre la del alcohol, por lo que se espera que la utilización de estas concentraciones tan elevadas favorezca la formación de cetona fundamentalmente, y disminuye en forma drástica la formación de hidroperóxido (reac. 2 ) al competir el catalizador con ella.

Otro efecto que influiría favorablemente sobre la formación de cetona sería el aumento de viscosidad de la mezcla de reacción al utilizar ácido acético ( $\mu = 0.45$  cp.) frente a la del ciclohexano puro ( $\mu = 0.34$ ), en conjunción con que la adición del catalizador en estas concentraciones también la incrementaría. El aumento de viscosidad hace que se potencien aquellas transformaciones dentro de la "cage" que en este caso favorece a la formación de cetona.

Globalmente entonces se puede afirmar que el mecanismo operante será principalmente mediante interacciones con el catalizador, apartándose casi totalmente del esquema radicalico puro observando en oxidación térmica, y que se ajustaría al que a continuación se expone.



Si como hasta ahora se ha admitido, se postula un mecanismo de transferencia electrónica entre el catalizador y los diferentes compuestos que intervienen en la reacción, haciendo un paralelismo con la oxidación de hidrocarburos aromáticos, bastante estudiados para este caso (13, 15), se establece a partir de estos que la formación de alcohol vendría representada por una secuencia, como la siguiente; en la que en la formación del alcohol vendría determinada por el agua presente en el medio.



Esta reacción postulada y demostrada experimentalmente en numerosos trabajos es la responsable de la formación de alcoholes en reacciones anaeróbicas utilizando como agente oxidante acetato de cobalto (III), y por tanto establecería una ruta adicional a la de interacción de dos radicales ciclohexil peroxi, y a la interacción de estos con el catalizador antes mencionada.

Por tanto las reacciones prioritarias que se darían en este sistema reaccionante se pueden agrupar en un esquema como el que se muestra en la Fig 40.

Hasta ahora se han examinado las diferentes rutas de formación de los principales productos primarios de reacción, por lo que el paso siguiente sería la evaluación de las rutas de desaparición para los mismos.

La desaparición de estos compuestos se ha de plantear conjuntamente es decir, no se pueden considerar los diferentes compuestos aisladamente, ya que al existir posibles interacciones entre las diferentes radicales generados en su oxidación, esto puede dar lugar a grandes modificaciones en el mecanismo global de cada uno de ellos. Si bien esta puntualización sería de gran importancia en la oxidación térmica, en la que el principal mecanismo es el radicalico, al operar en este sistema considerando que el principal agente de transmisión y generación de cadenas es el catalizador, en sus dos formas, la influencia de la oxidación conjunta, en cada oxidación particular, va a venir dictada principalmente por las interacciones en las que este agente esté involucrado, y tendrán una importancia secundaria las posibles interrelaciones de radicales.

Bajo estos planteamientos se examinará cuales son los mecanismos postulados en bibliografía para cada uno de ellos.

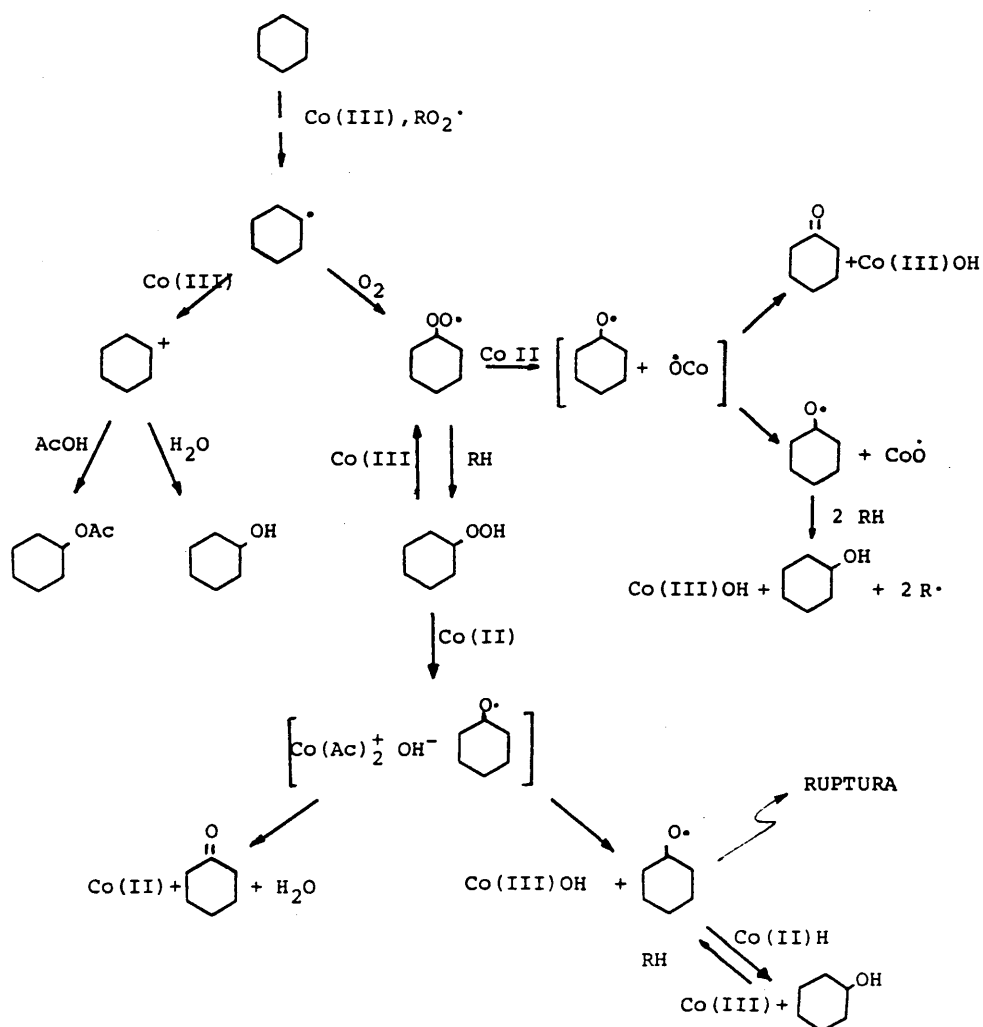


Fig. 40.- Esquema de reacciones para la producción de compuestos primarios de oxidación, utilizando elevadas concentraciones de catalizador.

#### 4.5.1. Hidroperóxido de ciclohexilo

En el apartado precedente se ha examinado con relativa profundidad, cuales son las vías principales de desaparición de este compuesto bajo diferentes condiciones, y la gran importancia que ésta, junto con la evolución del radical ciclohexilperoxi, ejerce sobre la distribución de productos primarios. En este apartado pues, se citarán, a modo de resumir, las diferentes vías de su transformación, encaminadas a establecer la principal que opera en las condiciones de la presente investigación.

En general, un hidroperóxido podrá evolucionar de acuerdo a las siguientes rutas (86-91)

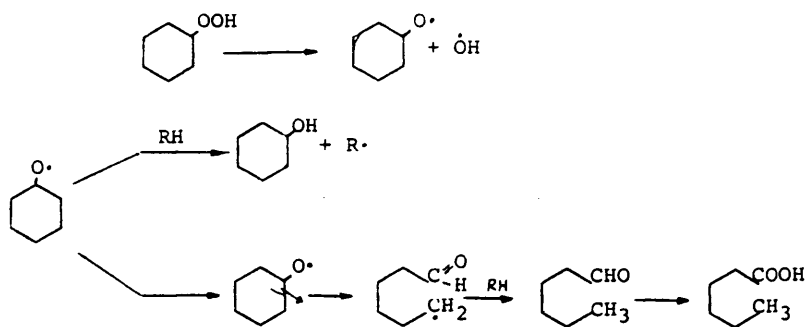
- i) Descomposición térmica
- ii) " asistida por radicales
- iii) " por otros compuestos
- iv) " catalítica
- v) " molecular

##### i) Descomposición térmica

Esta vía se realiza en virtud de la inestabilidad de este tipo de compuestos mediante la homólisis del enlace C-O-OH, que es el enlace más débil en la molécula, mediante esta transformación se generan dos radicales, y será tanto más intensa cuanto mayor sea la temperatura a la que se realice la reacción y viceversa. El radical con fragmento hidrocarbonato formado, sería del tipo alcoxi precursor del alcohol, que



también puede evolucionar mediante un mecanismo de ruptura de enlace, formando compuestos de cadena abierta en el caso del ciclohexano: (92)



La cinética de la descomposición ha sido medida experimentalmente para el caso del ciclohexano, resultando una constante (93) :

$$K = 1.2 \times 10^{13} \exp (-34.000/RT) \text{ sec}^{-1}$$

$$6.3 \times 10^{11} \exp (-32.000/RT) \text{ sec}^{-1}$$

A las temperaturas con que se operan en esta investigación, esta vía tendría poca repercusión.

## ii) Descomposición asistida por radicales

Los radicales generados durante la oxidación reaccionan abstrayendo hidrógeno con otros compuestos presentes en el medio de reacción. La velocidad de reacción será tanto más rápida cuanto menor sea la fuerza del enlace C-H a romper.

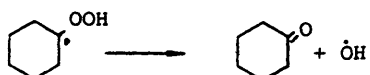
Generalmente, la abstracción de hidrógeno se realiza sobre el hidrógeno del enlace C-OOH , generándose un radical peroxi:



Pero a temperaturas elevadas (100°C o superiores) la descomposición inducida de hidroperóxidos secundarios exhiben cadenas más cortas, debido probablemente a abstracción de hidrógeno sobre enlaces C-H del hidroperóxido (86,91)



que genera cetonas por reacción posterior (26)



La cinética de esta descomposición ha sido medida resultando ser (93)

$$K = 9.3 \times 10^7 \exp (-9.100/RT) \text{ l/mol}$$

Como medida comparativa, la velocidad del ataque radicalico que sufre este compuesto relativo al ciclohexano, realizado por un mismo radical resulta ser de 56:1 favorable al hidroperóxido (52).

### iii) Descomposición asistida por otros compuestos

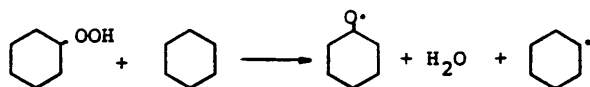
Dentro de este apartado se recogen las reacciones que un hidroperóxido puede llevar a cabo, por la facilidad que este posee para la formación de complejos, cuya descomposición acelera la desaparición de aquel. Las características de estos complejos in-



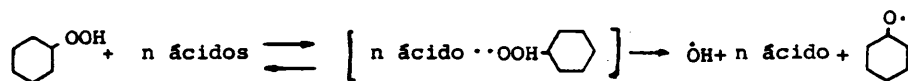
termedios, varían dependiendo de la sustancia con la que lo forman, pudiendo ser compuestos químicos como tales o asociaciones mediante puentes de hidrógeno. De esta forma, un hidroperóxido (86) puede interaccionar con cualquier sustancia, y es por ello el gran efecto que ejercen los productos secundarios de reacción, sobre la cinética de desaparición de este.

De acuerdo a esto se pueden plantear las siguientes interacciones:

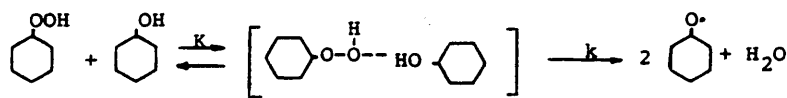
a) Con el hidrocarburo inicial



b) Con alcoholes y ácidos, en los que los enlaces del complejo intermedio están formados por puentes de hidrógeno. No modificándose la estructura del agente, en el caso de ácidos



y existiendo una transformación del mismo en el caso de alcoholes:

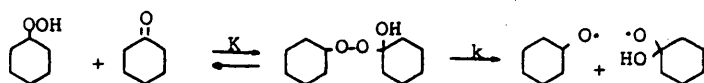


$$\omega = K.k. [\text{ROH}] [\text{ROOH}]$$

y que para el ciclohexanol resulta ser (94)

$$K.k = 4,5 \cdot 10^8 \cdot \exp(-22000/RT) \quad 1/\text{mol} \cdot \text{sec}$$

c) Con cetonas, se forma un peróxido intermedio:

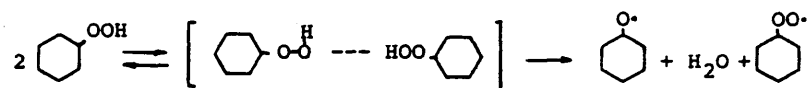


que para la ciclohexanona resulta ser: (94)

$$K = 1.4 \times 10^5 \exp (+7.900/RT) \text{ l/mol}$$

$$k = 4 \times 10^4 \exp (-15.200/RT) \text{ sec}^{-1}$$

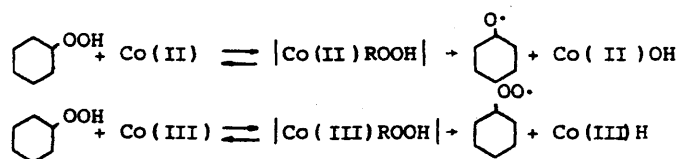
(d) con el propio hidropéroxido, formándose intermedios unidos por puentes de hidrógeno y que únicamente se forman cuando la concentración del mismo es elevada, llamándose a esta vía descomposición bimolecular



#### iv) Descomposición catalítica

Con independencia de la influencia que otros compuestos puedan ejercer sobre la transformación del hidropéroxido, las sustancias que mayor efecto ejercen sobre la velocidad de descomposición del mismo es la presencia de sales metálicas utilizadas comúnmente como catalizadores de oxidación.

Estas sustancias interaccionan con el hidropéroxido a través de un complejo intermedio, dando lugar a la formación de un radical, por su posterior descomposición. Esta interacción se puede llevar a cabo en los dos estados de valencia que presentan los metales utilizados (Co, Mn, Fe, etc...)



La formación de complejos intermedios está ampliamente favorecida cuando se realiza en disolventes de carácter apolar, siendo esta la determinante del cambio tan abrupto del período de inducción observado en función de la concentración de catalizador, para oxidaciones llevadas a cabo en estos medios. Cuando se utilizan disolventes de carácter polar, como ácido acético, este efecto se reduce bastante, ya que las moléculas de catalizador están en su mayor parte asociadas con moléculas del mismo.

(95)

Como ya se ha discutido con anterioridad, la velocidad a la que ocurren estas dos reacciones, está notablemente influenciada por el disolvente en el que se realiza la reacción de tal forma que en ácido acético, experimentalmente (76) se ha demostrado que para hidroperóxidos alquílicos la descomposición se realiza por medio de la interacción con  $\text{Co(III)}$ , no apareciendo en ningún momento de la reacción la misma  $\text{Co(III)}$ , dada la alta velocidad con que reacciona relativa al otro proceso que involucra  $\text{Co(II)}$ .

Independientemente de la notable influencia que esta cuestión ejerza sobre la distribución de productos, el efecto neto que la adición de un catalizador provoca sobre la descomposición de un hidroperóxido es enorme, de tal forma que por ejemplo en el caso del hidroperóxido de cumeno, la reacción de descomposición catalizada por una sal de hierro en una concentración de  $10^{-5}$  M, su velocidad se ve incrementada en 4000 veces, respecto a la descomposición térmica. Esto implica que aunque todos los demás procesos de reacción estén presentes, ésta será la ruta principal de reacción.

De los estudios cinéticos sobre este tema, la mayoría se han hecho utilizando disolventes apolares, encontrándose ecuaciones cinéticas de tipo potencial con órdenes parciales de uno respecto al hidroperóxido y órdenes entre 0 y 3 para el catalizador (86).

Un número menor de estudios se han realizado en otro tipo de disolventes, y aunque muchos de ellos utilizan concentraciones de sustrato muy superiores a las encontradas durante la oxidación, cierto número de ellos si se han realizado en condiciones idóneas, para obtener información trasplantable o utilizable en la presente investigación. Así, se han efectuado estudios de descomposición de un número de hidroperóxidos (benzoilo, terbutilo, y de cumeno) (96, 97) en concentraciones de  $10^{-2}$ - $10^{-3}$ , utilizando ácido acético como disolvente y acetato de cobalto (II) y (III) como catalizador. En ellos se observa que la descomposición por acetato de Co(II) obedece a una cinética de orden variable (1 ó 2 respecto al catalizador) dependiendo de la concentración del mismo, y que varía para cada uno de los hidroperóxidos analizados (97), y de primer orden respecto al hidroperóxido:

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = \left[ K_1 + K_2 [\text{Co(II)}] + K_3 [\text{Co(II)}]^2 \right] [\text{ROOH}]$$

$K_1$  cte. descomposición térmica, el cambio de orden se produce a una concentración determinada de catalizador que depende del hidroperóxido en cuestión, según se muestra en la Tabla siguiente

tipo hidroperóxido	Intervalo de concentraciones de catalizador Co(II)M			
	Cinética primer orden	K cinética $\text{min}^{-1} \text{M}^{-1}$	Cinética segun do orden	K cinética $\text{min}^{-1} \text{M}^{-2}$
cumeno 60°C	$< 10^{-2} \text{ M}$	0.32	$> 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	35.4
tertbutilo	$< 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	0.34	$> 10^{-2} \text{ M}$	93.3

Si la descomposición se realiza utilizando acetato de Co(III) como catalizador la ecuación cinética es de orden uno respecto a cada uno y la cte de reacción es del orden de 100 veces la cte observada por el Co(II):

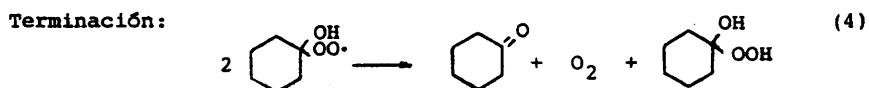
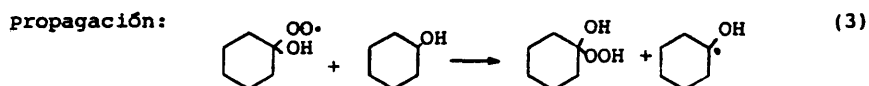
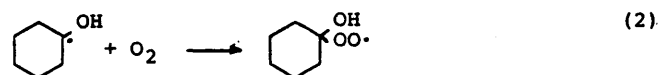
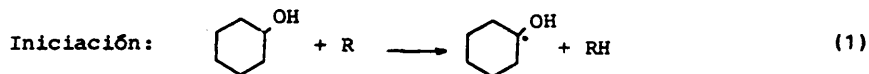
$$\frac{d[ROOH]}{dt} = K_4 \cdot [Co(III)] \cdot [ROOH]$$

$$K_{4\text{hidrop.cumeno}} = 690 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1} ; K_{4\text{hid.tertbutilo}} = 850 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

#### 4.5.2. Ciclohexanol

El ciclohexanol al igual que cualquier otro compuesto, se oxida de acuerdo a un esquema radicalico en cadena como el mostrado para el ciclohexano (98).

Se han realizado numerosos estudios sobre la oxidación térmica de este compuesto (99, 100) llegándose a establecer los valores de las constantes cinéticas de la mayoría de las reacciones elementales que sufre



El ataque radicalico al ciclohexanol se efectúa sobre el enlace C-H del carbono unido al grupo hidróxilo debido al efecto debilitante que provoca el citado grupo. Dado que la oxidación de este compuesto se realizaría en un medio con elevada cantidad de

radicales (oxidación desarrollada), este se vería atacado por todos ellos (reacción 1) y no sólo por los radicales generales a partir de él. No existen datos cinéticos acerca del ataque de otro tipo de radicales sobre el ciclohexanol, pero si se han hecho estudios de reactividad relativa al ataque de un solo radical sobre los diferentes compuestos involucrados en la oxidación de ciclohexano (93, 52). Según estos el ciclohexanol es atacado a la misma velocidad que el hidroperóxido de ciclohexilo, siendo ésta 100 veces la del ciclohexano ante el ataque del radical ciclohexil (93) y 55 veces según Hendry (52) ante el ataque del radical tertbutilperoxi.

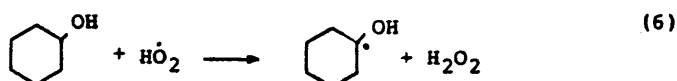
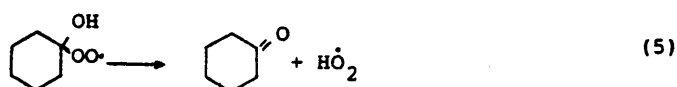
Como generalmente ocurre en todas las oxidaciones, la presión de oxígeno ha de ser suficiente para que no existan limitaciones difusionales, y en estas condiciones el radical predominante es el radical hidroxiperoxiciclohexil, que ataca al ciclohexanol, a una velocidad cuya constante cinética es (100 b) (reacción 3)

$$K_{2OL} = 1.8 \times 10^8 \exp (-12.600/RT) \text{ l/mol sec}$$

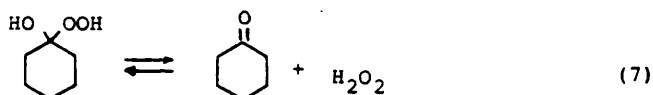
ocurriendo bajo estas condiciones la terminación de cadena, entre dos radicales de este tipo (reacción 4), siendo su constante cinética de: (100 b) (existiendo un número mayor de determinaciones de estas constantes en diferentes medios y condiciones (98))

$$K_{6OL} = 5.6 \times 10^8 \exp (-3.600/RT) \text{ l/mol se}$$

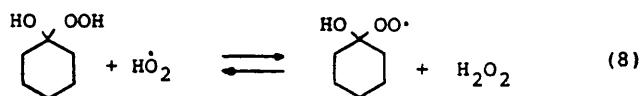
El esquema de transformaciones que sufre este radical, es mucho más complicado que en el caso de los radicales peroxi generados a partir de hidrocarburos. De esta forma además de las reacciones ya expuestas se darán



y para el hidropéroxido:



Cuando la reacción esta ya desarrollada se ha de considerar también



De los estudios realizados, se desprende que la relación de hidropéroxido a ciclohexanona, depende de las condiciones de reacción a través de la influencia que ejercen sobre las reacciones 3 y 5. Así esta será mayor, cuanto menor sea la temperatura ( $E_{A_5} > E_{A_3}$ ) y cuanto mayor es la concentración de alcohol, ya que favorece la abstracción de hidrógeno (reacción 3).

En la oxidación de ciclohexanol por tanto se formarán dos tipos de peróxidos, el hidroxihidropéroxido de ciclohexilo y el agua oxigenada, y estos se descompondrán en radicales por unos mecanismos generales idénticos a los ya comentados en el caso del hidropéroxido de ciclohexilo.

Dada la gran influencia que como ya se ha visto ejerce el catalizador y el medio, en la evolución tanto de los peróxidos como de los radicales peroxi, en la oxidación de ciclohexano, con el fin de no abundar en un tipo de información que no se utilizará en la discusión que se pretende realizar y que se encuentra descrita en diferentes publicaciones (98, 100), en este caso la discusión se planteará directamente sobre la influencia que el catalizador va a ejercer en el mecanismo general de oxidación de este compuesto tratando de establecer unos caminos de reacción preferentes, en base a la información disponible.

Entonces y de acuerdo a las conclusiones obtenidas para el ciclohexano el catalizador intervendrá en las etapas del mecanismo radicalico de oxidación de ciclohexanol, que se enumeran a continuación:

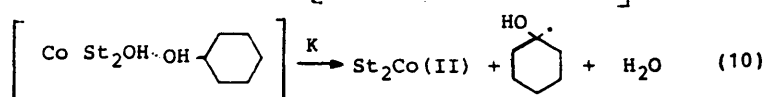
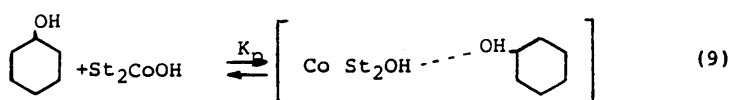
- i) Interacción directa de la forma oxidada del mismo con el ciclohexanol.
- ii) Interacción con los radicales
  - hidroxiperoxíciclohexit
  - hidroxíciclohexit
  - hidroxíciclohexitloxi
- iii) Interacción con los peróxidos y generados durante la reacción.

i) Interacción del ciclohexanol con el catalizador

Esta interacción se realizará entre el catalizador en su estado de mayor valencia y el alcohol, compitiendo eficazmente con el ataque radicalico. Esta interacción ha sido estudiada por diversos autores (101, 103) utilizando diferentes medios y sales de cobalto.

Según Semencheko (101), utilizando estearato de cobalto y un medio de ciclohexano, la oxidación del alcohol se realiza a través de la formación de un complejo intermedio (1:1) que posteriormente se descompone, dando lugar a la generación de un radical. Los valores de la constante de equilibrio para la formación del complejo, así como la de su descomposición, se han estimado en un intervalo de temperaturas entre 110-140°C: (reacciones 9 y 10)





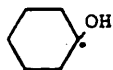
$$K_p = 1.4 \times 10^4 \exp(-5.700/RT) \text{ l/mol}$$

$$K = 3.3 \times 10^7 \exp(-19.700/RT) \text{ sec}^{-1}$$

Estudios cinéticos sobre esta oxidación, utilizando Mn (III) como catalizador muestran que el proceso está controlado por el ataque de éste sobre el alcohol, coincidiendo estos resultados en condiciones aeróbicas o anaeróbicas (104). Dado que el comportamiento de estos dos catalizadores es bastante similar, se puede suponer sin mucho riesgo que otro tanto ocurrirá con el Co(III).

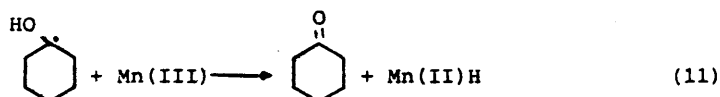
#### ii) Interacción del catalizador con radicales

##### a) Radical hidroxíciclohexil

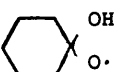


Este radical sería el primero en formarse a partir del ciclohexanol, y aunque en condiciones de presión de oxígeno suficientemente elevadas reaccionaría rápidamente con el para dar el radical hidroxiperoxiciclohexil, el catalizador puede interactuar con él, entrando en competencia con la reacción anterior similarmente a como ocurre en la formación del alcohol.

Esta interacción es la postulada para la formación de cetonas en oxidaciones con Mn(III) en ausencia de oxígeno (104) habiéndose demostrado que la constante cinética de esta interacción es bastante mayor que la del ataque primario al alcohol

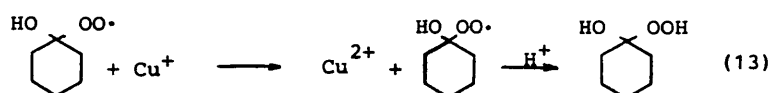
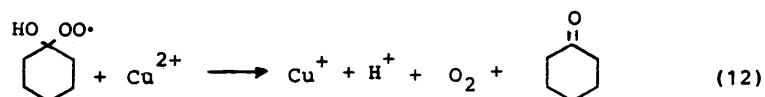


(11)

b) Radical hidroxiperoxíciclohexit: 

Estos radicales pueden interaccionar con las dos formas en las que se presenta el catalizador, debido a que pueden actuar como agentes oxidantes y reductores, compitiendo de esta manera con la abstracción de hidrógeno y demás reacciones que estos radicales sufrirían en una oxidación térmica.

Este hecho es el responsable de la catálisis negativa que ejercen las sales metálicas adicionadas a una oxidación de ciclohexanol, ya que esta interacción da lugar a la terminación de cadenas radicalicas, por formación de compuestos menos reactivos que sus precursores radicalicos. Esta situación ocurre por ejemplo con la adición de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  en una oxidación de ciclohexanol en la que los iones de cobre, en una concentración de  $10^{-5} \text{ M}$ , paran prácticamente la oxidación iniciada. El mecanismo de esta acción involucra las siguientes reacciones (102):



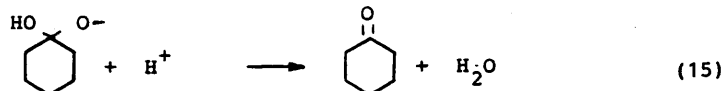
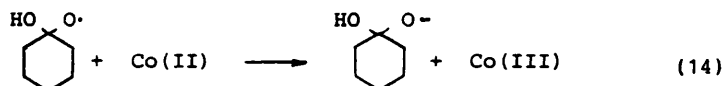
En el que el proceso global esta limitado probablemente por la primera etapa (formación de cetona).

Esta inhibición se ha demostrado también para otros tipos de sales metálicas que incluyen al cobalto (105), postulándose un mecanismo similar en su acción. La constante cinética de esta interacción en este caso resulta ser de:

$$K = 1.10^{-5} \text{ l/mol sec (75°C)}$$

c) Interacción con el radical hidroxíciclohexiloxi.

Debido a su carácter oxidante este radical reaccionaría con la forma reducida del catalizador de acuerdo a la reacción siguiente (104)

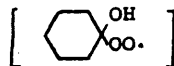


que competiría con la interacción con cualquier sustrato saturado, dando también lugar a la formación de ciclohexanona, y con la ruptura de cadena que generalmente dan los radicales alcoxi.

Este radical se generaría en la descomposición del hidroxihidroperóxido de ciclohexilo.

iii) Interacción con hidroperóxidos

Como ya se ha descrito, durante la oxidación de ciclohexanol se generan dos tipos de peróxidos el  $\alpha$ -hidroxihidroperóxido de ciclohexilo y el agua oxigenada, ambas tienen como precursor más o menos directo al radical hidroxiperoxíciclohexil

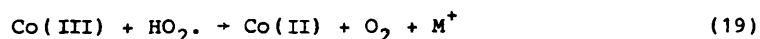
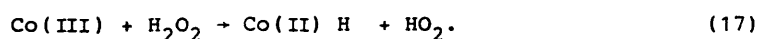
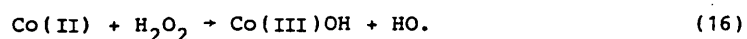


a través de las reacciones ya mencionados con anterioridad;

los mecanismos principal por los que estos compuestos reaccionarían a semejanza con el de ciclohexilo, sería el catalítico, que es el que a continuación se discute

a) Agua oxigenada

El agua oxigenada se descompondrá de acuerdo a un esquema como el siguiente: (106)



El radical alcoxi ( $\text{HO}\cdot$ ) generado reaccionará de forma competitiva con el  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y cualquier sustrato orgánico presente



La cinética de la descomposición catalítica del agua oxigenada, se ha estudiado en condiciones análogas a las empleadas en la presente investigación habiéndose determinado la cinética de la desaparición de la misma, con ambas formas del catalizador ( $\text{Co(II)}$  y  $\text{Co(III)}$ ) a partir de datos de velocidades iniciales de reacción (8).

Estas cinéticas, para el caso del acetato de cobalto (II) corresponde a una de orden variable, respecto del catalizador, orden 1 a bajas concentraciones ( $< 10^{-3}$  M) y orden 2 a concentraciones más elevadas ( $> 1.5 \times 10^{-3}$  M), siendo de orden uno respecto del agua oxigenada. Para el acetato de cobalto III, la cinética corresponde a un orden parcial 1 respecto de cada uno de los

reactivos. Los valores de las constantes, se determinaron a 25°C teniendo los siguientes valores (97):

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \{K_1 + K_2 [Co(II)] + K_3 \cdot [Co(II)]^2\} [H_2O_2] + K_4 [Co(III)] [H_2O_2]$$

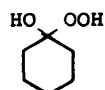
$$K_1 = 2.83 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1} \text{ (descomposición térmica)}$$

$$K_2 = 1.72 \times 10^{-1} \text{ l/mol sec}$$

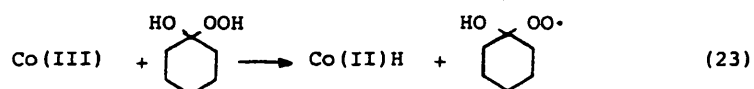
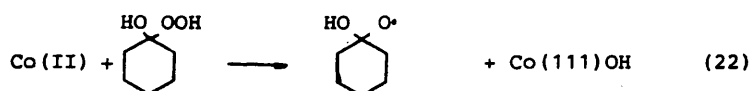
$$K_3 = 333,3 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec}$$

$$K_4 = 25.2 \text{ l/mol sec}$$

b) Interacción con el hidroxihidropéroxido de ciclohexilo



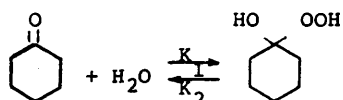
Sobre la evolución de este compuesto no se tienen datos bibliográficos acerca de su comportamiento frente a la descomposición catalítica, siendo presumible que su descomposición se realice de forma análoga a los demás hidropéroxidos alquílicos presentes aunque caben ciertas dudas en cuanto a establecer cual de las etapas de descomposición sería la más rápida



y que determinaría la preponderancia de uno u otro radical en el esquema posterior de transformación, ya que aunque ambos puedan dar

ciclohexanona en su evolución (reacciones 14,15 y 12), el radical hidroxíciclohexiloxi  $\left[ \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^\bullet \right]$  produce compuestos de cadena abierta por escisión.

La descomposición térmica del hidroperóxido y el equilibrio entre la cetona y el agua oxigenada se han descrito también



$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{11.0 \exp(-5500/RT)}{1.1 \times 10^{11} \exp(21.000/RT)} = 1.0 \times 10^{-10} \exp(+15.500/RT) \text{ l/mol}$$

habiéndose determinado en un medio de  $\text{Cl}_4\text{C}$  y válida entre 20-40°C (107). En un medio de ciclohexanol también ha sido estudiada, siendo su valor (108)

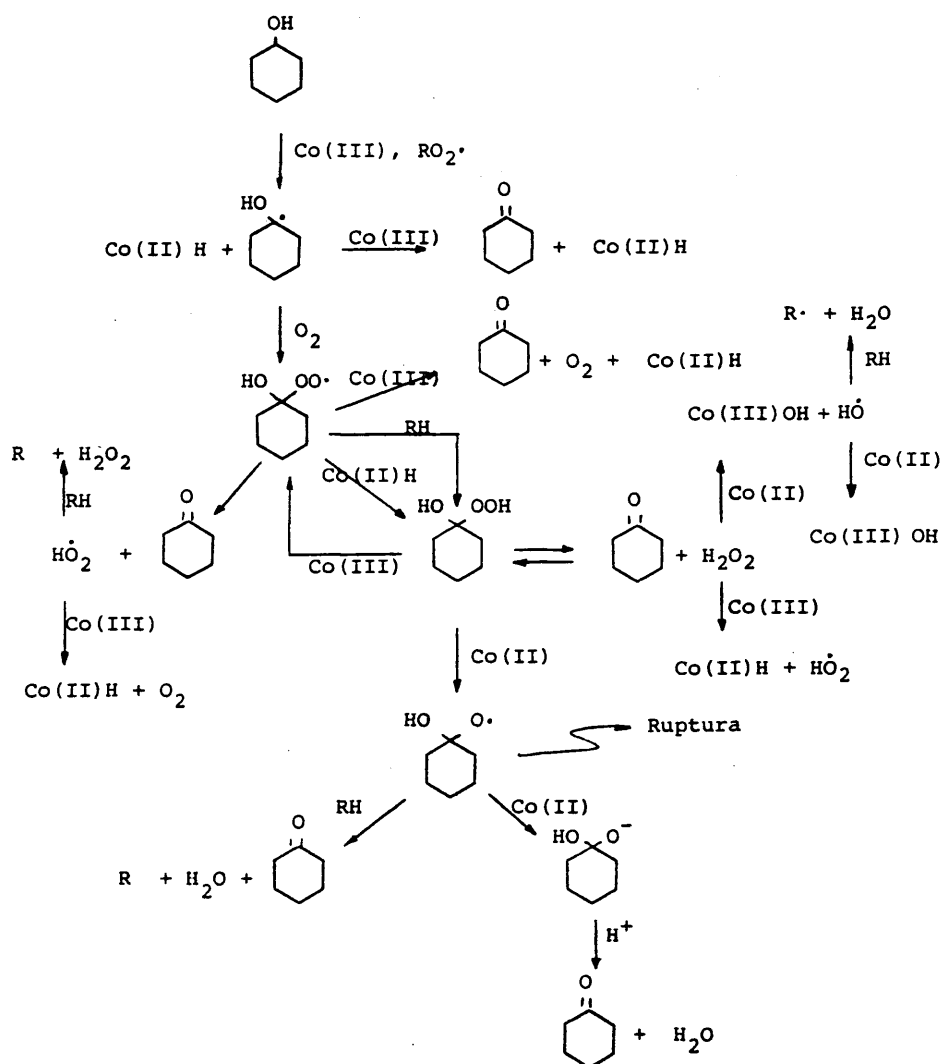
$$K = 2.2 \times 10^{-5} \exp(+6.700/RT) \text{ m/mol } 110-130^\circ\text{C}$$

La descomposición térmica del mismo tiene una constante de (108)

$$K = 2.2 \times 10^{11} \exp(-16.200/RT) \text{ sec}^{-1}$$

A modo de resumen se puede establecer que el ciclohexanol va a transformarse en ciclohexanona de forma casi cuantitativamente, a través de una serie de intermedios en el que el catalizador va a intervenir decisivamente en numerosas etapas del proceso (Figura 41). Globalmente (99), el paso del sistema de oxidación por el ciclohexanol, va a influir en el esquema global en diferentes aspectos de carácter general: a) debido a la menor reac-

tividad del radical peroxi generado a partir de él ya que se establecen enlaces de hidrógeno intramoleculares que lo estabilizan, b) al carácter solvatante del alcohol disminuyendo la actividad de radicales peroxi presentes en el medio, en sus reacciones de propagación y terminación.



#### 4.5.3. Ciclohexanona

La oxidación de este compuesto es de vital importancia en la elucidación del camino principal que sigue la oxidación de ciclohexano. Esta afirmación se basa en primer lugar en el hecho experimental demostrado de que todo el ácido adípico producido en la oxidación de Ciclohexano se obtiene por la oxidación de este compuesto dentro del esquema reaccionante, es decir la oxidación pasa fundamentalmente por este compuesto. En segundo lugar es también en este estado de la oxidación a partir del cual se generan la mayoría de los subproductos obtenidos en la misma. Debido a estos hechos la discusión que se planteará a continuación, se realizará en base a dos puntos fundamentales:

- a) tratar de establecer el camino principal por el que este compuesto reacciona.
- b) Determinar cuales son los intermedios que provocan la aparición de los principales productos de reacción.

Ambos puntos están íntimamente relacionados dado que el primero va a determinar los principales intermedios, pero dada la gran controversia establecida en ambos, hace aconsejable su separación para mostrar de esta forma la gran variedad de teorías e hipótesis propuestas en cada caso.

##### 4.5.3.1. Transformación de la ciclohexanona

La ciclohexanona aparece en un momento de la reacción cuando ésta está ya muy desarrollada. Por lo tanto en el medio de reacción existirán tres tipos de sustancias que podrán reaccionar con ella, a saber,



- Radicales
- Catalizador
- Hidroperóxidos

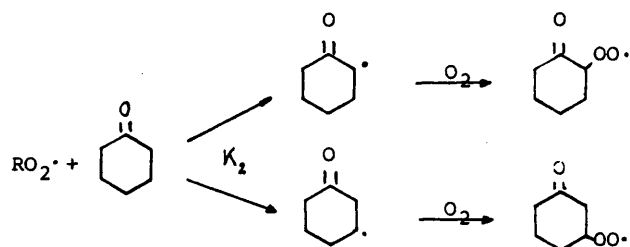
y serán en virtud del ataque que con mayor rapidez se realice, el que determine los derivados de la ciclohexanona principales. Por supuesto el mecanismo general se ajustará a uno de tipo radicálico en el cual el catalizador jugará un papel decisivo ya no solo en la interacción con la ciclohexanona sino con los derivados radicales generados a partir de ella, como se ha puesto de manifiesto en casos anteriores.

La determinación de cual es el mecanismo principal es una cuestión que se deberá comprobar mediante simulación dada la falta de conocimiento de variables tales como concentración de radicales e hidroperóxidos presentes en el sistema, lo que hará la discusión siguiente se realice en virtud de hipótesis de tipo cuanti y cualitativo, que por supuesto necesitan de una comprobación adicional, basadas ya no solo en oxidaciones relativas a este sustrato, sino en trabajos realizados con otros compuestos y en virtud de sus conclusiones.

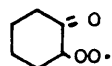
#### a) Ataque radicálico

Se ha puesto de manifiesto que el ataque de ciclohexa nona por parte de radicales peroxi, se efectúa preferentemente en la posición  $\alpha$  respecto al grupo cetónico, debido al efecto debilitante del grupo cetónico, aunque el ataque en otras posi ciones también es posible aunque ocurrirá en una menor exten sión. De esta forma se ha demostrado (109) que la abstracción de hidrógeno por radicales peroxi, hacia en posiçiones  $\alpha$  y  $\beta$ , tienen una reactividad relativa de  $11 \pm 3 : 1$  y por lo tanto un

1-11% de estas reacciones se realizarán en la posición 3.

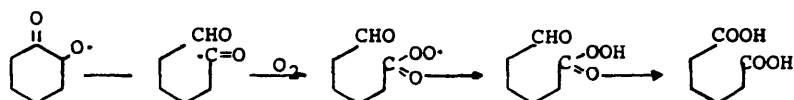
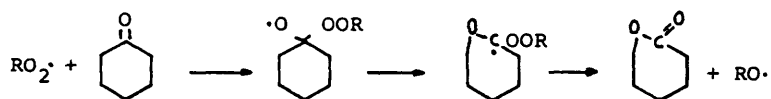


El valor de la cte global de esta reacción (110) ha sido determinada teniendo como valor; en el caso en el que  $RO_2^\bullet$  sea el propio



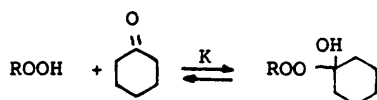
$$\log K_2 = 7.38 - \frac{12.000}{RT} \quad T = 55-80^\circ C$$

Además de la reacción de abstracción de hidrógeno, los radicales peroxi pueden además adicionarse al grupo cetónico, con la posterior descomposición del producto formado:

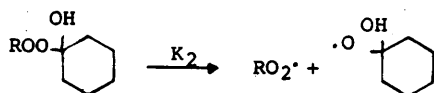


b) Reacciones de adición

La ciclohexanona adiciona hidroperóxidos muy fácilmente mediante la siguiente reacción



En la cual se forma un peróxido de cuya descomposición se formaron dos radicales alcoxi:

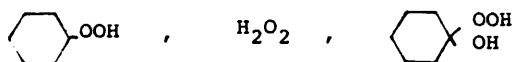


En el caso del  $\alpha$ -cetohiperóxido, esta reacción ha sido estudiada (111) obteniendo los siguientes valores para las ctes.; en medio de clorobenceno y en un intervalo de temperatura 110-130°C.

$$K = 0.38 \text{ l/mol}$$

$$K_2 = 3.0 \times 10^7 \exp (-20.400/RT) \text{ sec}^{-1}$$

Para el caso de otros hidroperóxidos,



los valores de estas constantes ya han sido descritos en los apartados correspondientes.

Este tipo de reacciones se supone que se darán en mayor velocidad, cuanto mayor sea la concentración de ciclohexanona.

De ahí que a esta reacción se le de un peso específico muy elevado en las oxidaciones que parten de la cetona.

c) Ataque realizado por el catalizador

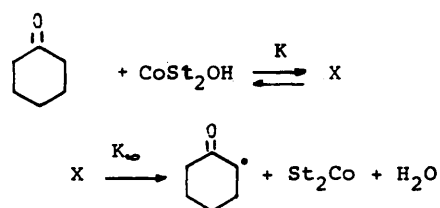
Como en casos anteriores, la especie activa del catalizador que puede realizar esta oxidación, es la forma oxidada  $\text{Co(III)}$  .

La primera cuestión que se plantea en este caso, es sobre que especie, tantomérico de la cetona se realiza el ataque por parte del catalizador. Esto ha sido puesto de manifiesto en diversos trabajos realizados (112-115-101) ya no solo empleando cobalto como catalizador sino con otro tipo de metales tales como  $\text{Mn(III)}$  (116) ,  $\text{Ce(II)}$  (117) ,  $\text{Fe (III)}$  etc.

Aunque inicialmente existía gran divergencia sobre este punto (115) , parece ser que según los últimos trabajos aparecidos sobre el particular (114, 117), las hipótesis planteadas tienden a decantarse que esto se realiza sobre la forma cetónica de la ciclohexanona ya que se ha demostrado en numerosos casos que la velocidad del ataque es mucho mayor que la velocidad de enolización de la misma.

Según estos estudios la interacción entre el catalizador y cetona, se realiza a través de un complejo intermedio, que posteriormente se descompone con la formación de un radical (101) . La cinética de esta reacción se ha determinado en el

caso de utilización de estearato de Co (III) en un medio de ciclohexano, con los valores que a continuación se dan:



$$K = 7.1 \text{ l/mol} \quad (90-120^{\circ}\text{C})$$

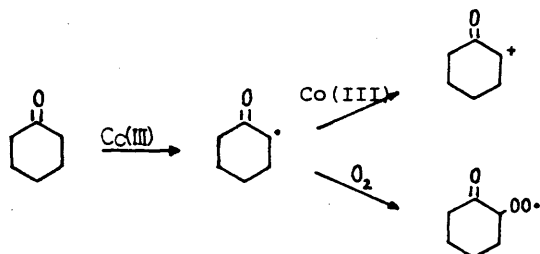
$$K_{\infty} = 5.0 \times 10^9 \exp (-22.100/RT) \text{ s}^{-1}$$

El valor de la energía de activación utilizando acetato de cobalto (111) y ácido acético como disolvente calculado por Kamiya (115) da un valor de 26 Kcal/mol.

### Discusión

De los estudios realizados sobre oxidación partiendo de ciclohexanona (115), utilizando el sistema de oxidación empleado en la presente investigación, se desprende que la etapa controlante del proceso de oxidación de la cetona está limitada por el ataque del catalizador a la misma, ya que coincide con la encontrada utilizando condiciones anaerobias. Estos mismos autores de mostraron que la velocidad de oxidación era 100 veces superior al límite teórica que se deduciría suponiendo que el catalizador actúa únicamente en la descomposición de hidroperóxidos, según la teoría de velocidades límites postulada por Walling (77).

Por lo tanto es lógico postular que en el caso presente aparece un mecanismo principal análogo, superando en gran medida al que se obtendría por cualquiera de las anteriores vías, y así el radical predominante de las hasta ahora expuestas sería el acetociclohexil, que interaccionará según caminos competitivos, como en el caso del alcohol entre el catalizador y la adición de oxígeno



#### 4.5.3.2. Productos primarios de la oxidación de la ciclohexanona.

El establecer cuales son los productos generados y cual es la vía de los mismos en esta oxidación, es de gran importancia ya que se ha demostrado que todo el ácido adípico producido en la oxidación de ciclohexano proviene de la oxidación de la ciclohexanona (118) .

Existe una gran controversia de resultados experimentales, en cuanto al establecimiento de una secuencia de oxidación para este producto, cuestión que se agrava aún más en virtud del cambio de condiciones (iniciación, catálisis, reactor, disolvente) experimentales utilizadas por los diferentes (122, 121, 119) autores.

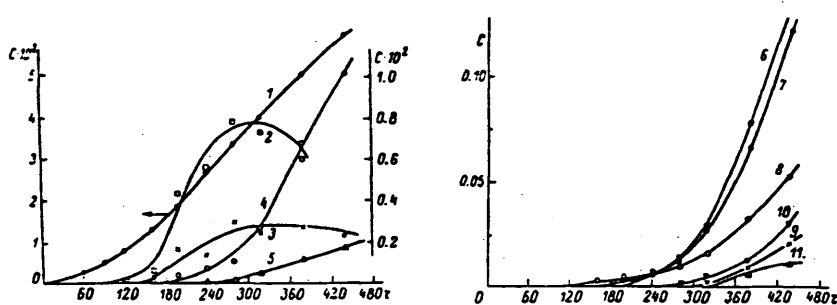


Fig. 41.- Curvas cinéticas para la acumulación de productos en la oxidación de ciclohexanona a 120°C. c - concentración M;  $\tau$  - min. 1-peroxidos; 2- 2-hidroxiciclohexanona; 3-1,2ciclohexanodiona; 4-anhidrido adípico; 5-mono-oxo-ciclohexil adipato; 6-  $\epsilon$ -caprolactona; 7-ác. adípico, 8-hemialdehído adípico; 9-ác. glutárico; 10- $\xi$ -valerolactona; 11-ác.  $\epsilon$ -hidroxicaproico. (101).

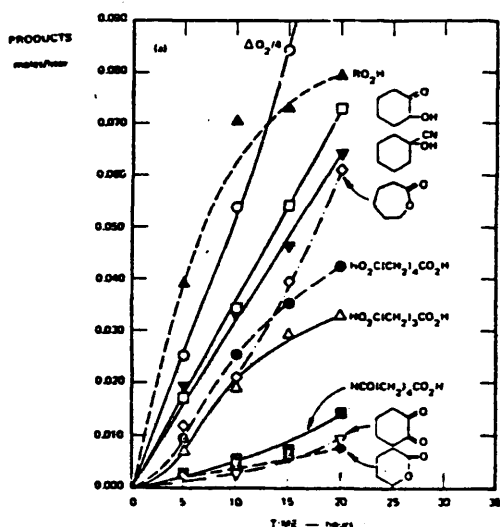


Fig. 42.- Oxidación de ciclohexanona a 80°C, iniciada por 0,1 M

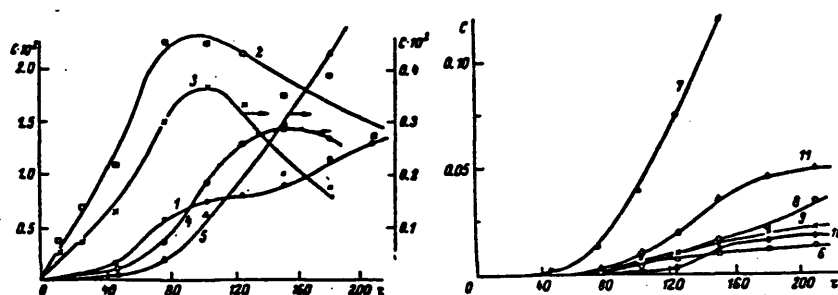


Fig. 43.- Curvas cinéticas de acumulación de productos, en la oxidación de ciclohexanona catalizada por naftenato de cobalto a 120°C. (numeración como en Fig. 41) (101).

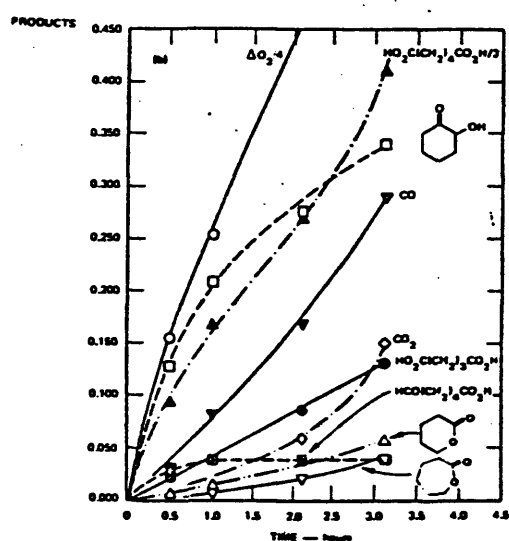


Fig. 44.- Oxidación de ciclohexanona a 80°C, catalizada por 0,04 M de acetato de manganosotetrahidrato. (104).



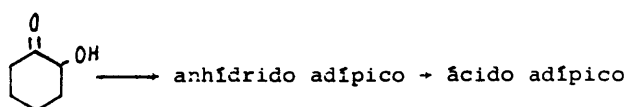
Los primeros estudios sobre este tema se deben a Pritkow (120) quien estableció que la oxidación térmica se lleva a cabo a través de un único intermedio, el 2-cetociclohexil hidroperóxido y de cuya reacción posterior rinde a la formación de tres compuestos hemialdehído adipico, 1,2-ciclohexanodiona y 2-hidroxiciclohexanona de los que el primero se consideraba como intermedio principal, en la formación a adipico.

Recientemente se han realizado una serie de estudios en caminados a la resolución de este punto (119). La experimentación se realizó en reactores de vidrio a 120°C con y sin la adición de catalizador. (disolvente clorobenceno). Según éste, la reacción térmica tiene como único producto primario el hidroperóxido y como producto principal siguiente la 2 hidroxiciclohexanona (Fig.41) a través de la cual se realiza principalmente la transformación.

Si estos resultados se comparan con los obtenidos o en la oxidación iniciada (Fig.42) (52) también realizados en reactor de vidrio, se observa que existen otros numerosos productos formados inicialmente además del hidroperóxido, de forma que a un nivel de conversión del 0.7% ya están presentes todos los compuestos encontrados a conversiones superiores.

Estos resultados ya fueron anteriormente obtenidos por otros autores (121)(122) que observaron la formación en paralelo el hidroperóxido del cetoalcohol, hemialdehído, ácido glutárico, lactonas y CO, proponiendo un mecanismo para justificar tal distribución.

En la oxidación catalítica a niveles bajos, vuelve a presentarse tal controversia Fig.43 y 44 (nótese la diferencia en temperaturas de oxidación). Así mientras Freidin y Perkel (101) mediante un análisis por velocidades iniciales, establecen una secuencia de oxidación en serie:



en los resultados obtenidos por Hendry (52) la formación en paralelo de la 2-hidroxi ciclohexanona y el ácido adípico es clara (Fig.44). Ambos trabajos coinciden sin embargo que el empleo de catalizadores metálicos hace disminuir considerablemente los niveles de  $\epsilon$ -caprolactona, anhídrico adípico, hidroperóxido, hemialdehído, aumentando en cambio las concentraciones del cetoalcohol y ácido glutárico, CO y CO<sub>2</sub> al compararlos con los obtenidos en la reacción no catalítica, coincidiendo además con resultados anteriores (122).

Las diferencias encontradas entre el sistema catalítico y no catalítico las atribuyen a la participación del catalizador en la descomposición del hidroperóxido, en un paralelismo claro con lo que se postula en la oxidación de ciclohexano para explicar la distribución de productos.

Desgraciadamente en la bibliografía no se ha encontrado ningún estudio detallado sobre distribución de productos primarios, de la oxidación de ciclohexanona que utiliza las condiciones ahora empleadas, y las que la utilizan, únicamente mencionan en el caso más favorable rendimientos en productos finales (123, 124).

En nuestro caso (Fig.45) volvemos a encontrar unos hechos parecidos a los observados al utilizar concentraciones bajas de catalizador, es decir formación en paralelo de ácido adípico y ácido glutárico, en conjunción con un gran número de otros compuestos, aunque el ácido succínico parece que se forma en una etapa posterior. Estos hechos unidos a que los rendimientos de ácidos dicarboxílicos sean muy parecidos a los obtenidos en la oxidación de ciclohexanona hacen suponer que el intermedio sobre el que se realiza la oxidación sea el mismo.

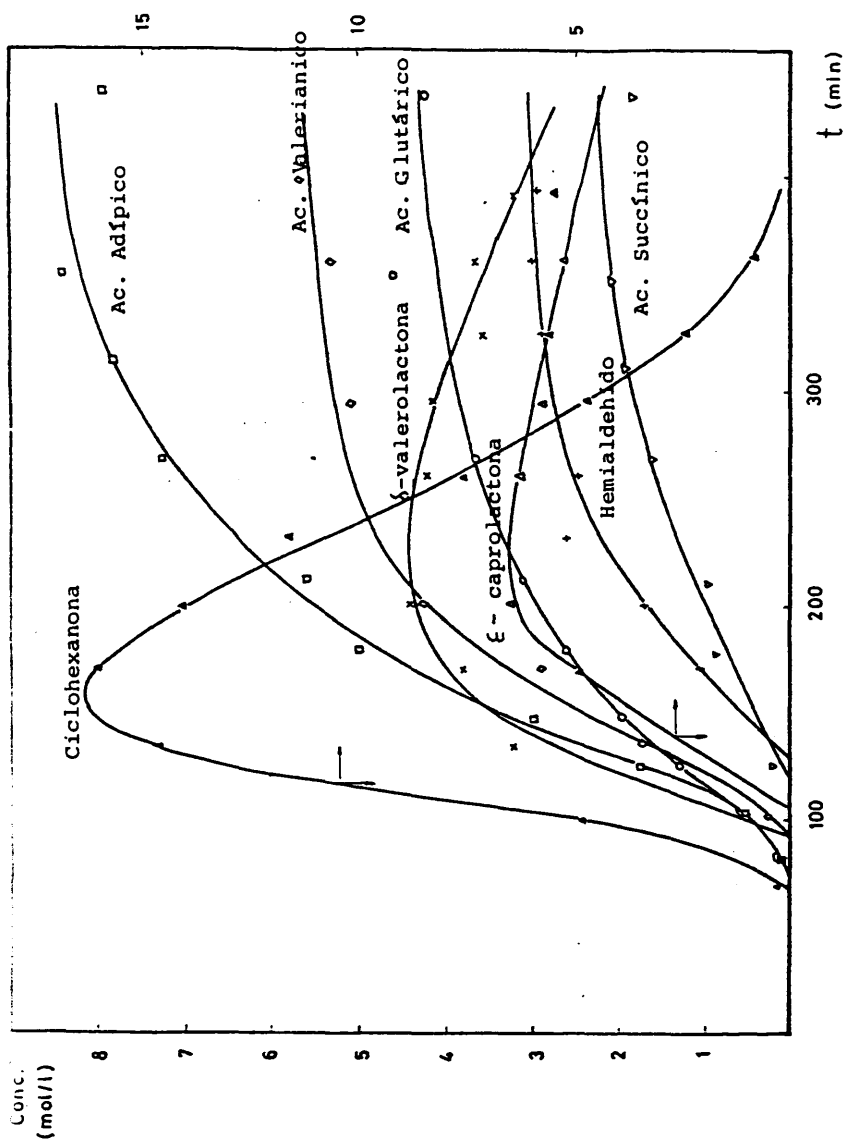


Fig. 45.- Curvas de distribución de productos secundarios, en la oxidación de ciclohexano.

Condiciones:  $[C_6H_{10}O]_0 = 1,88 \text{ M}$ ;  $[Cat]_0 = 0,074 \text{ M}$ ;  $[MEK]_0 = 0,299 \text{ M}$ ;  $T = 95^\circ\text{C}$ .

\*Según escala: ciclohexanona ( $\Delta$ ) ; ác. adípico ( $\square$ ) ; ác. glutárico ( $\circ$ ) ; ác. succínico ( $\nabla$ ) ; ác. valerianico ( $\diamond$ ), 0,0015M; ác. caproico ( $\times$ ) 0,0028M; ε-caprolactona ( $\Delta$ ) 0,0008M; δ-valerolactona ( $\times$ ) 0,0044M; hemialdehído adípico ( $*$ ) 0,03M.

Un estudio fundamental realizado para elucidar la naturaleza del intermedio radicalico, fue realizado por Druliner (125) el cual demostró por marcaje isotópico la elevada retención del carbono cetónico de la ciclohexanona en los ácidos dicarboxílicos, lo cual restringe bastante la posibilidad de intermedios válidos de los mismos. Además de este hecho, otros estudios (126, 74) han descartado un mecanismo de descarboxilación en serie para la formación de ácidos carboxílicos de 5 y 4 átomos de carbono, ya que estos autores han demostrado que la descarboxilación del ácido adípico realizada bien por el catalizador o bien por un ataque radicalico, en condiciones análogas a las utilizadas, representaría un 15% como máximo del ácido glutárico formado en la reacción, al descarboxilar se tan solo un 4% del ácido adípico inicialmente cargado. (Tabla 16) , dando datos sobre la descarboxilación de otros ácidos presentes.

Tabla 16.- Porcentaje de descarboxilación de ácidos dicarboxílicos.

Acido	Temperatura °C	Descarboxilación	
		%	Velocidad (%hr <sup>-1</sup> )
Adípico	90	3.8	2.1
Glutárico	90	2.6	1.8
Succínico	90	2.6	1.3

Estos hechos han provocado, que actualmente se haya restringido bastante los mecanismos de formación de ácidos, quedando como probables los que a continuación se enumeran:

- a) Ataque radicalico a la ciclohexanona en carbonos situados en diferentes posiciones respecto al grupo cetónico (109) .

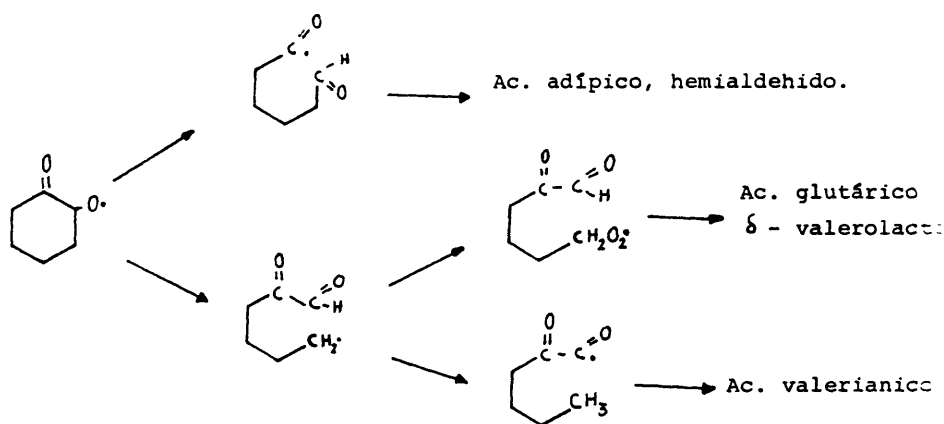
--- b) Isomerización del radical  $\alpha$ -cetoperoxi  
(127).

--- c) Ruptura del radical 2-cetociclohexiloxi por  
diferentes enlaces c-c (128, 52) .

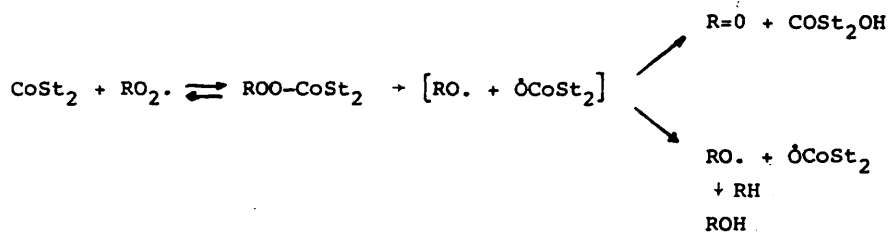
Al tratar de aplicar estas teorías al caso que nos ocupa se tendrá, que la primera ruta no sería factible dado que la utilización de concentraciones elevadas de catalizador hace que el ataque principal de la cetona se realice por el Co(III) del que no se ha demostrado que lo haga en diversas posiciones.

La isomerización de los radicales 2-cetociclohexilperoxi, y en general los radicales peroxi, poseen una elevada energía de activación, manifestándose preferentemente en oxidaciones en fase gaseosa (procesos de combustión). Por lo tanto y dada la baja temperatura empleada en la experimentación, esta vía no parece que pueda tener significancia. Por otro lado, esta teoría ha sido utilizada como base para la explicación de distribución de productos por Koshel (129) (formación de glutárico y succínico), proponiendo la formación de dihidroperóxidos de ciclohexanona, de cuya evolución por ruptura de anillo, se formarían los ácidos con menor número de carbonos. Esta hipótesis contradice los resultados obtenidos por Druliner (125) para la gran retención de carbono cetónico en los ácidos dicarboxílicos, ya que que esos intermedios provocarían una elevada pérdida del mismo en los ácidos menores de 6 átomos de C formados.

Todo esto, lleva a considerar como única ruta aceptable para formación de ácidos la ruptura del radical cetociclohexiloxi, para lo cual este radical ha de formarse mayoritariamente durante la reacción



Para que esta formación sea mayoritaria, dado que el intermedio principal generado es el radical cetociclohexilperoxi, se ha de postular que la interacción de esta radical con la forma reducida del catalizador produzca mayoritariamente este radical, de forma análoga a la propuesta para la interacción del radical ciclohexilperoxi en la formación de ciclohexanol y ciclohexanona realizada por Semenchenko y Denisov (81). Según estos autores en aquel caso se formaba un complejo intermedio de cuya descomposición se generaba el radical alcoxi que podía reaccionar en la "cage" o bien escapar y seguir su proceso:



En este caso se puede suponer que dada la mayor inestabilidad del radical cetociclohexiloxi, la formación de cetona sería menos favorable y en cuanto a la formación del cetoalcohol, que implicaría una interacción con algún sustrato estaría en competencia con la escisión, aunque esta última se vería favorecida con el aumento en viscosidad que de forma continua experimenta la mezcla reaccionante, que le hace perder movilidad a este radical cuya velocidad de interacción normalmente viene limitada por la difusión en el medio (130, 131).

De esta forma se puede proponer un esquema como el mostrado en la Fig. 46.

La comprobación experimental de las hipótesis hasta ahora formuladas en cuanto al mecanismo y productos primarios de la oxidación de la ciclohexanona, se realizaría fácilmente disponiendo de una técnica analítica que permitiera identificar y cuantificar los productos que en teoría se formarían, esto es:

- $\alpha$  cetohidroperóxido de ciclohexilo
- 2 hidroxiciclohexanona
- 1,2 ciclohexanodiona
- Ácidos dicarboxílicos

El método de análisis propuesto en la presente investigación, permite el análisis de forma rápida y precisa de todos ellos a excepción del primero, eliminando un número respetable de análisis y tratamientos previos que se vienen utilizando en bibliografía en su caracterización. La cuantificación del hidroperóxido, viene realizándose en bibliografía, mediante la utilización de iodometría, técnica que si bien es aceptable, a tiempos cortos de oxidación, se hace inviable a tiempos largos, en los que la presencia conjunta de varios hidroperóxidos no permite obtener la medida separada de cada uno de ellos. En nuestro caso, al ser la ciclo-

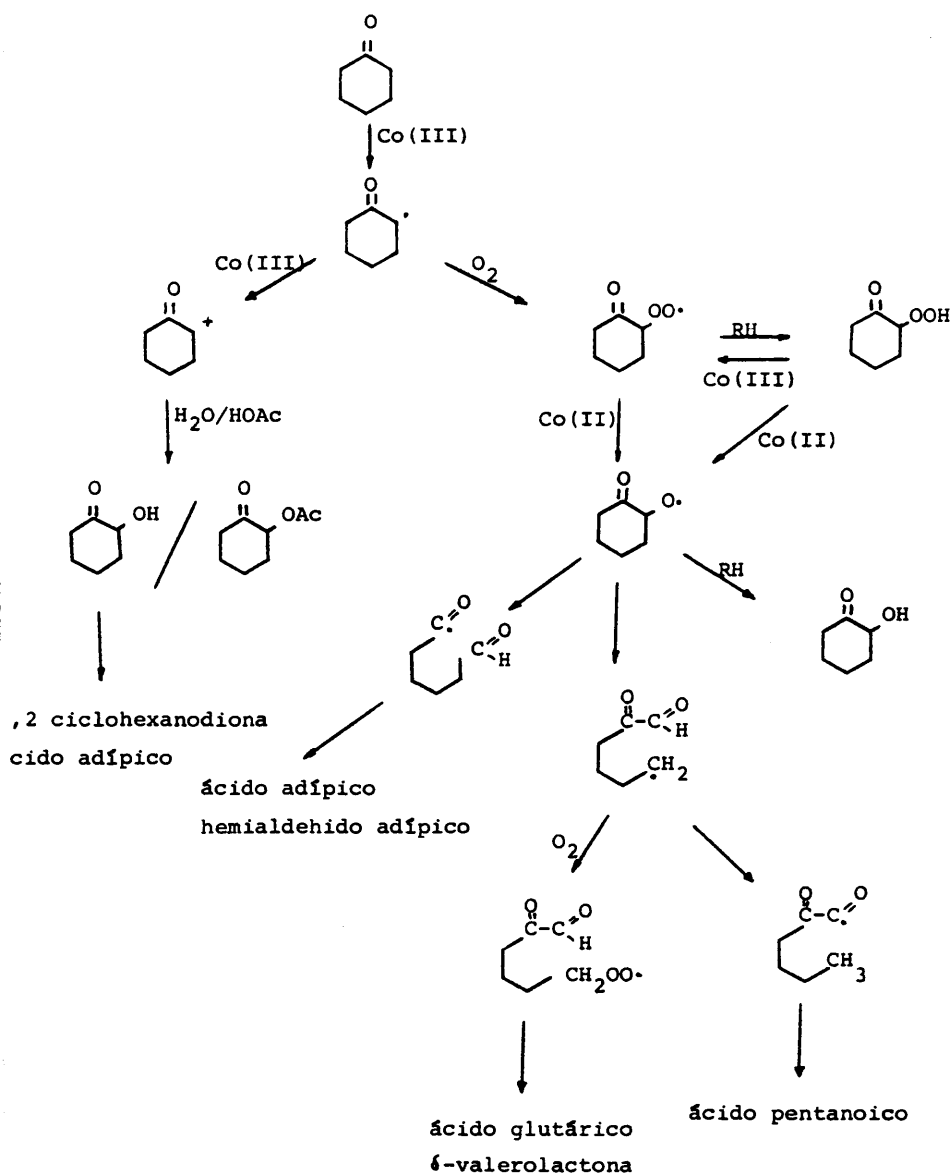


Fig. 46.- Esquema de transformación de la ciclohexanona.



hexanona un compuesto de oxidación del ciclohexano, estaremos en este caso, además de que la presencia de  $\text{Co(III)}$ . Compuesto que también se analiza por este método, añadiría mayores errores a la cuantificación de los primeros.

El análisis por cromatografía de gases de hidroperóxidos ha dado resultados aceptables en numerosos casos al utilizar temperaturas moderadas para la vaporización en el portal de inyección, conjuntamente con el empleo de vidrio como material de construcción de columnas y del portal de inyección, con el fin de evitar la descomposición catalítica de estos durante el análisis (142-145). Dado que estos requisitos se cumplen en cierta medida en nuestro caso, al utilizar columnas capilares e inyectores de vidrio, es posible la caracterización de estas por la técnica descrita con anterioridad. La utilización de la cromatografía de líquidos ha dado mejores resultados que los anteriores (146-150) pero debido a que el único detector disponible es el de U.V., y dada la baja adsorción de estos compuestos, la cuantificación se hace muy difícil no habiéndose podido llevar a la práctica.

Por todo ello la técnica elegida dentro de las disponibles fué la de cromatografía de gases con columnas capilares, llevándose a cabo un experimento tipo, al que cuyas muestras se realizaron dos tipos de análisis por esta técnica. Uno, a las mismas, recién preparadas (para prevenir su evolución) y otro adicionándoles trifenilfosfina (T.F.F.) compuesto con cuya adición se reducen los hidroperóxidos de forma cuantitativa a alcoholes (86) y que se ha venido empleando en bibliografía como técnica adicional para la caracterización (52).

Siguiendo esta forma de trabajo y empleando las condiciones descritas en el apartado 2.3.2 se observó que el análisis realizado a las muestras sin reducir, aparecía un pico cromatográfico que coincidía en tiempo de retención con el del cetoal-

cohol a tiempos muy cortos, presentando una evolución en forma de máximo, cuyo ápice aparecía antes que los de la ciclohexanona y ciclohexanol, (Fig. 47). Dado que esta evolución no es posible para tal compuesto y ya que el único compuesto capaz de presentar dicha evolución es el hidroperóxido de ciclohexilo, se asumió tal hipótesis para el mismo.

El análisis de las muestras reducidas con T.F.F., da un panorama completamente diferente en la evolución que experimenta dicho pico, mostrando un aumento en la concentración del mismo, además de que su máximo se ve desplazado considerablemente a tiempos de reacción más largos (Fig. 47).

Por lo tanto de estos resultados se establece que al menos durante este experimento, no aparece ser el cetoalcohol un producto intermedio entre la ciclohexanona y el ácido adípico (análisis de muestras no reducidas), aunque existen compuestos de carácter peroxídico cuya reducción revierte en el mismo (adición de T.F.F.) lo que induce a pensar en el acetohidroperóxido como uno de los intermedios, aunque muestra una evolución no típica, al coincidir en gran medida su máximo con el de la ciclohexanona (teórico precursor).

En el análisis de las muestras no reducidas, además del pico ya comentado, aparecen otra serie de ellas, que con la adición de T.F.F. se ven influenciados, desapareciendo casi por completo, y cuya evolución con el tiempo de reacción se muestra en la figura 48. Como se puede apreciar, estas muestran unos máximos bien definidos y posteriores al de la ciclohexanona. La aparición de estos picos y su posterior destrucción con T.F.F. demuestra la viabilidad de esta técnica para el análisis de hidroperóxidos tal y como se había inicialmente propuesto, no repercutiendo la adición de T.F.F. en el análisis de compuestos estables y cuyo origen no sea un hidroperóxido (Tabla 9).

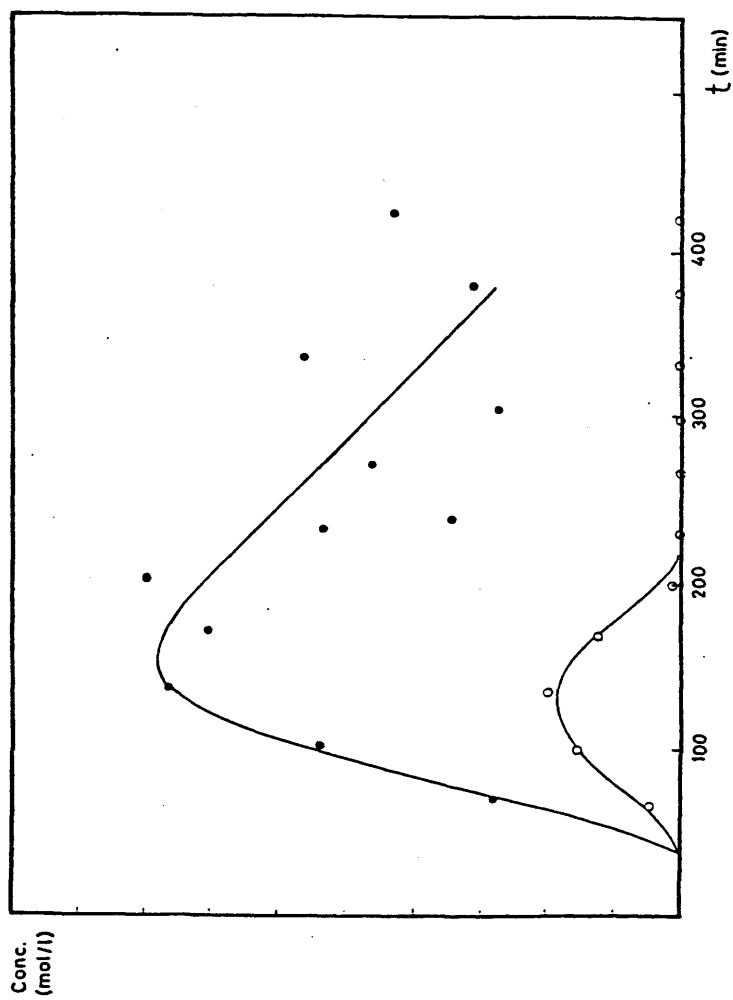


Fig. 47.- Evolución de la concentración del pico cromatográfico con tiempo de retención coincidente con la 2-hidroxiciclohexanona con, (●) y sin (○) la adición de trifenilfosfina a las muestras de reacción. Condiciones:  $[Cx]_0 = 1,88 \text{ M}$ ,  $[Cat]_0 = 0,074 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$

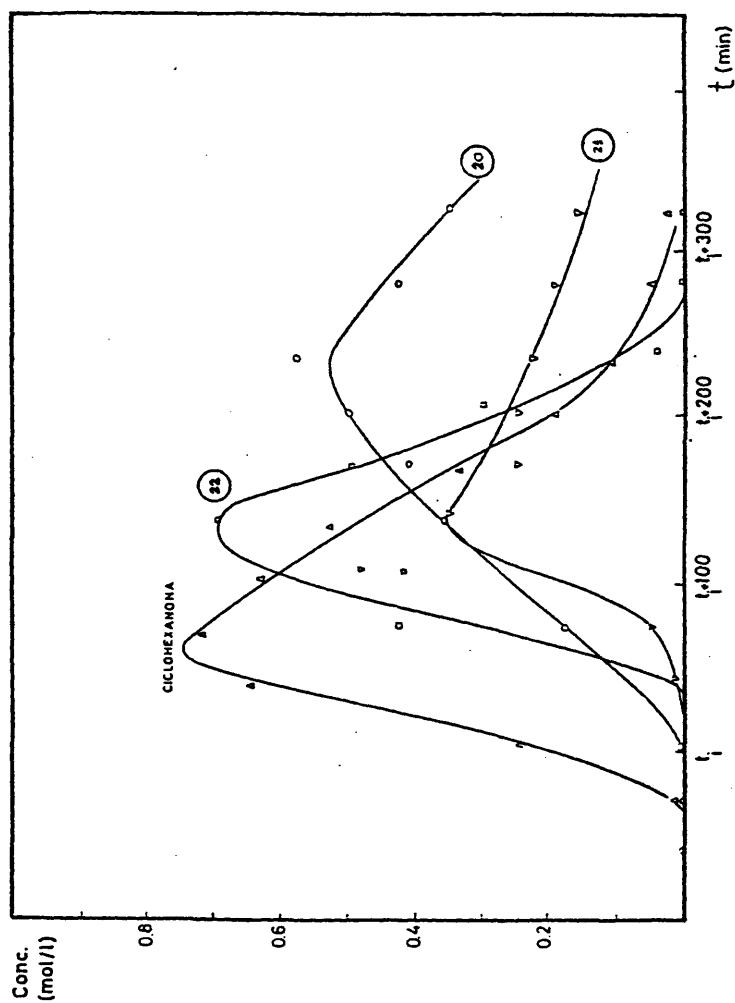


Fig. 48.- Evolución de los compuestos (picos cromatográficos) que desaparecen con el tratamiento con T.F.F. junto con la evolución de la ciclohexanona. Condiciones:  $[Cx] = 1,88M$ ,  $[Cat] = 0,074 M$ ,  $T = 95^{\circ}C$ .

RESULTADOS EXPERIMENTALES EN LA EVOLUCION DE ALCOHOL Y CETONA.

En las fig. 49,50,51y 52 se muestran los resultados obtenidos para la evolución de la concentración del alcohol y la cetona respectivamente para los diferentes valores de las variables ensayadas.

En ellas se puede observar que cuanto mayor es la concentración de catalizador, para un nivel constante de ciclohexano inicial, más agudo es el máximo encontrado dándose además a tiempos menores.

Estos hechos confirman la participación del catalizador en la formación y desaparición de ambos compuestos.

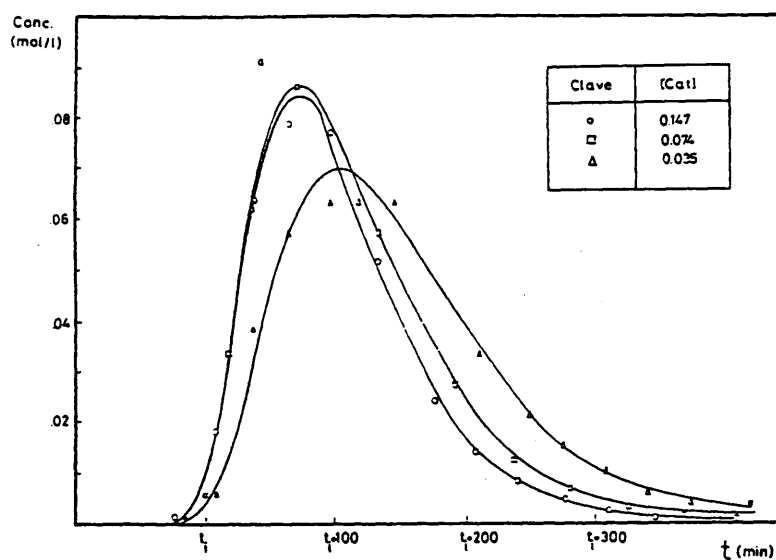


Fig. 49.- Evolución de la concentración de ciclohexanona, en función de la concentración de catalizador inicial. Condiciones:  $[Cx]_0 = 1.98 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEX]_0 = 0.299 \text{ M}$

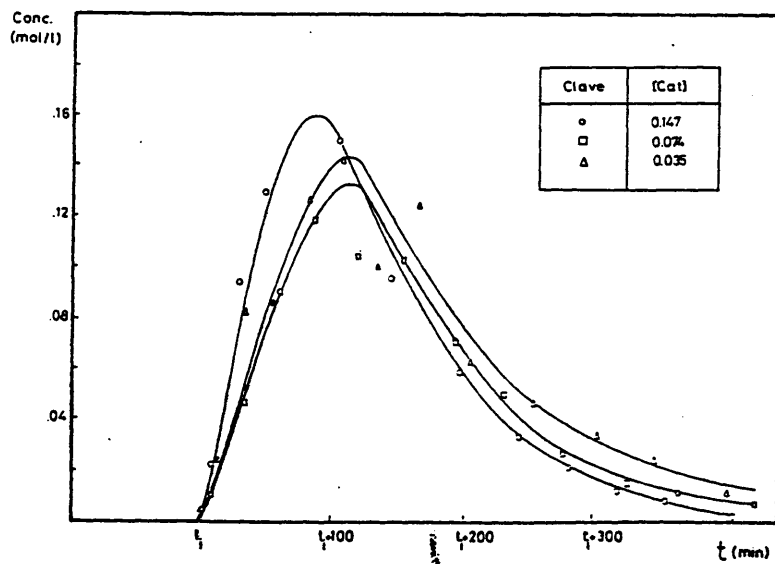


Fig. 50.- Evolución de la concentración de ciclohexanona, en función de la concentración de catalizador inicial. Condiciones:  $[Cx]_0 = 1.98 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEX]_0 = 0.299 \text{ M}$

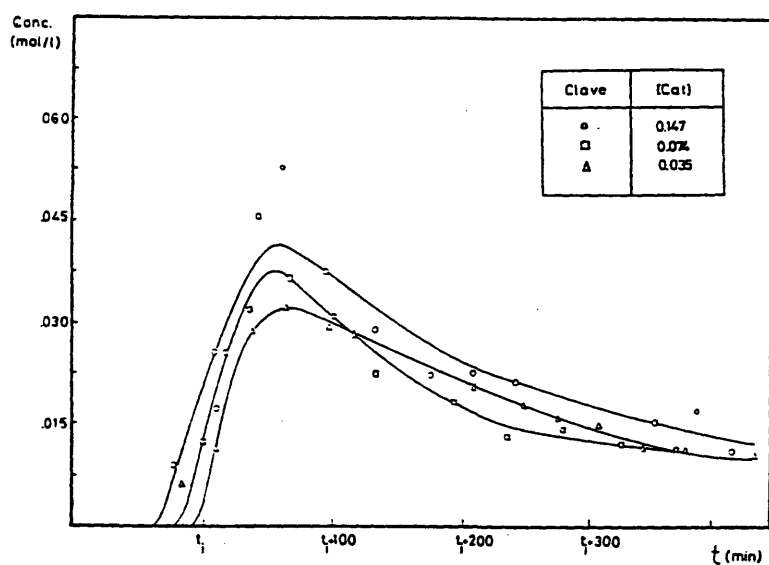


Fig. 51.- Evolución de la concentración de ciclohexanol, en función de la concentración de catalizador inicial. Condiciones:  $[C_x]_0 = 1.88 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEK]_0 = 0.299 \text{ M}$

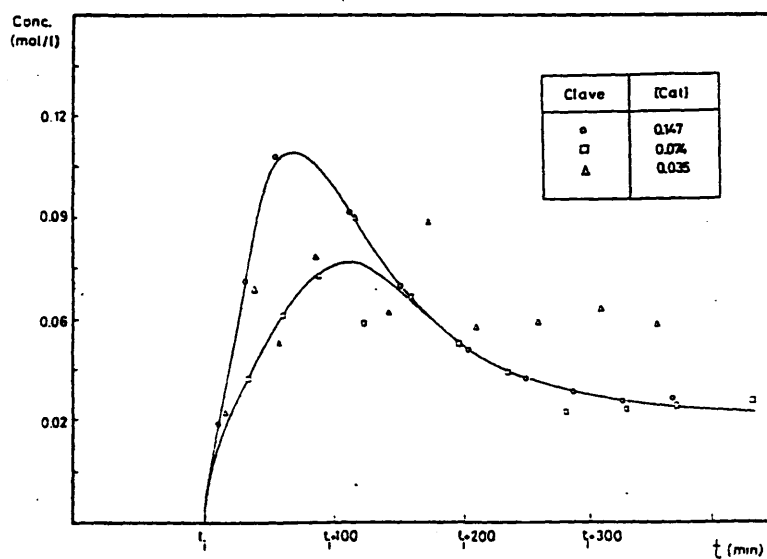


Fig. 52.- Evolución de la concentración de ciclohexanol, en función de la concentración de catalizador inicial. Condiciones:  $[C_x]_0 = 3.22 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEK]_0 = 0.299 \text{ M}$

#### 4.6.- VELOCIDAD DE OXIDACION

Los resultados obtenidos para esta variable se muestran en las fig. 53-54 , en las que se muestra su evolución en función del tiempo corregido para los diferentes valores de las variables en sayadas.

En ellas se puede apreciar que la velocidad de oxidación aumenta con el aumento de la concentración de catalizador, disminuyendo a su vez el tiempo en el que se logra la velocidad máxima.

Si se comparan las curvas obtenidas para esta variable con la de otros compuestos durante la reacción, se obtiene que: (Fig.55).

- i) El máximo de la velocidad de oxidación siempre se obtiene con posterioridad, al máximo de la concentración de  $\text{Co(III)}$
- ii) Que ocurre con anterioridad al máximo de la velocidad de emisión de  $\text{CO}_2$ .
- iii) Coincide con el tiempo al que se efectúa el máximo en la concentración de ciclohexanona.



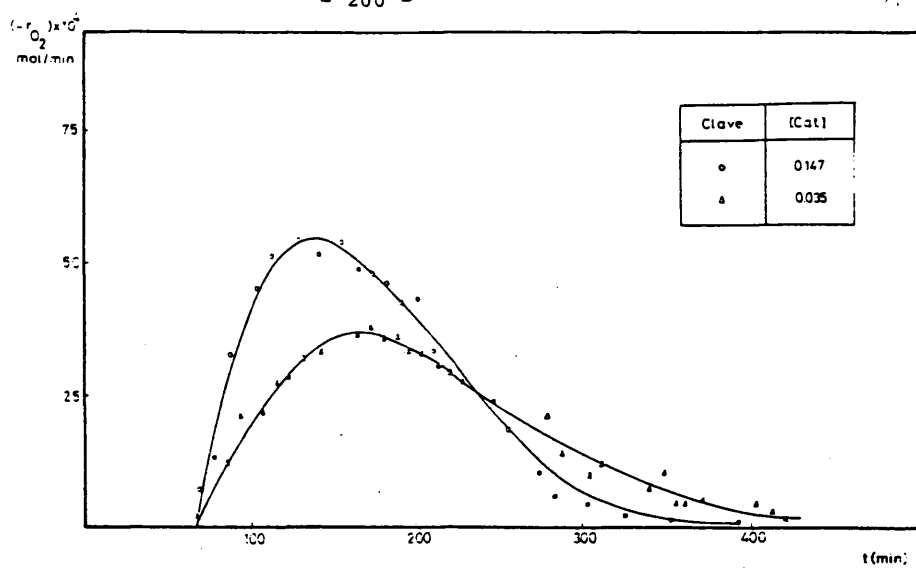


Fig. 53.- Variación de la velocidad de oxidación con el tiempo corregido, en función de la concentración de catalizador inicial. Condiciones:  $[Ck]_0 = 1.88$  M,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEK]_0 = 0.299$  M.

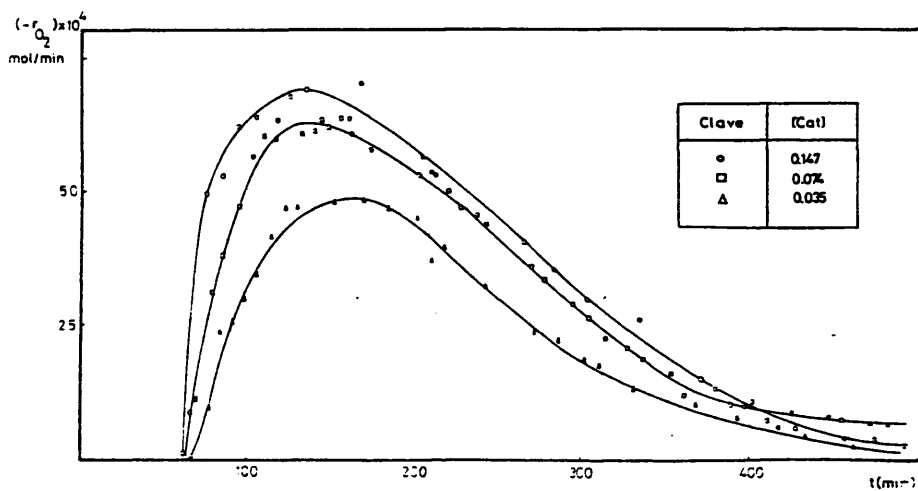


Fig. 54.- Variación de la velocidad de oxidación con el tiempo corregido, en función de la concentración de catalizador inicial. Condiciones:  $[Ck]_0 = 3.23$  M,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEK]_0 = 0.299$  M.

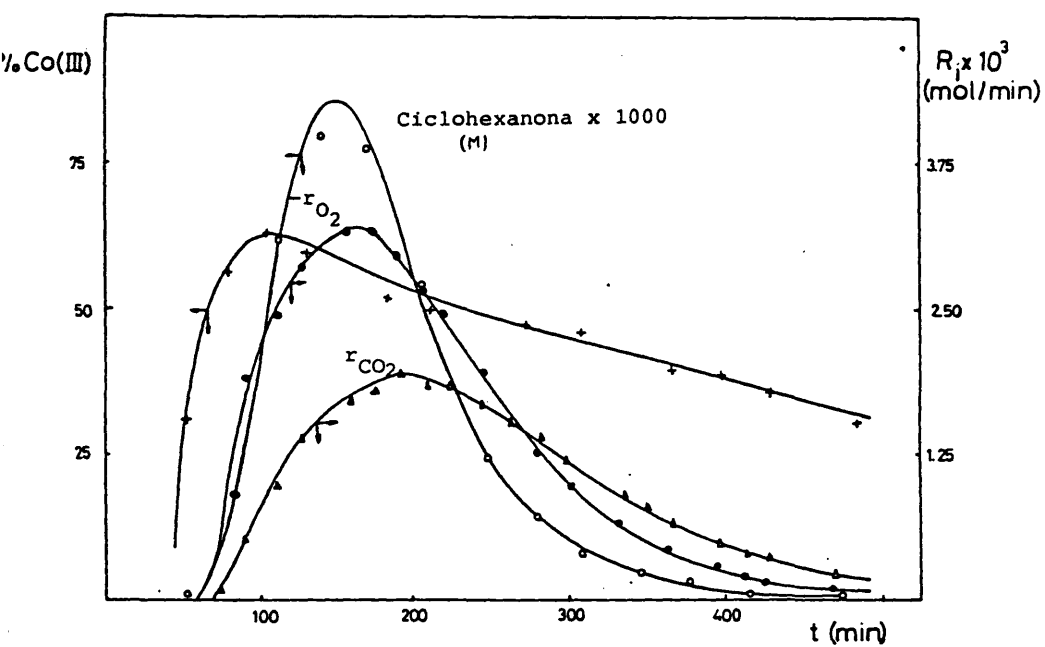


Fig. 55.- Evolución de Ciclohexanona,  $\% \text{Co(III)}$ , velocidad de absorción oxígeno ( $-r_{O_2}$ ) y de emisión de  $\text{CO}_2$  ( $r_{CO_2}$ ).  
 Condiciones  $[\text{Cx}]_0 = 1,88M$ ,  $[\text{Cat}]_0 = 0,147M$ ,  $[\text{MEK}]_0 = 0,299M$ ,  
 $T=95^\circ\text{C}$ ,  $P_T=45 \text{ atm.}$ , 1500 rpm.

#### 4.7.- EVOLUCION DE COBALTO (III)

A lo largo de toda la discusión se ha puesto de manifiesto el papel tan crucial que juegan ambas formas en las que se puede presentar el catalizador, habiéndose basado el mecanismo principal de las diferentes transformaciones que se realizan a través de la interacción de la forma oxidada  $\text{Co(III)}$  con las especies químicas presentes. Por lo tanto, la evolución que sufre la concentración relativa de dichas especies es fundamental bajo un punto de vista cinético.

Los resultados obtenidos se muestran en las gráficas 56 y 57 en las que se ha representado el porcentaje de  $\text{Co(III)}$  del catalizador frente al tiempo de reacción en función de la concentración total de acetato de cobalto (II) inicialmente añadida para los dos niveles de ciclohexano experimentados. Mostrándose además en las gráficas 58 - 60 , el efecto de la concentración de ciclohexano inicial para los tres niveles de catalizador empleados.

En ellas se puede observar que el nivel del %  $\text{Co(III)}$  alcanzado durante la reacción es mayor cuanto menor es la concentración del catalizador inicialmente añadido, manteniendo la concentración de ciclohexano constante.

Y para un nivel de catalizador constante, el porcentaje de  $\text{Co(III)}$  alcanzado es mayor cuanto menor es la concentración de ciclohexano inicial.

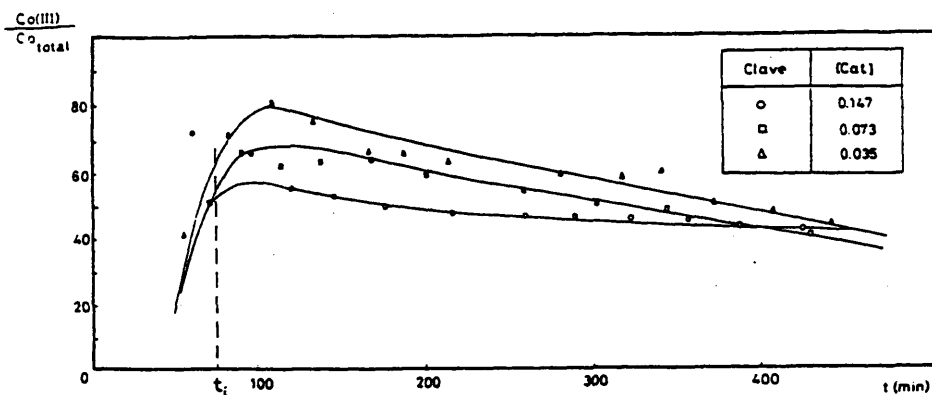


Fig. 56.- Evolución de la concentración de acetato de Co (III) expresado como porcentaje de Co(III) frente al Co total inicial, para diferentes concentraciones iniciales de catalizador. Condiciones:  $[Cx]_0 = 1,88 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEX]_0 = 0,299 \text{ M}$ .

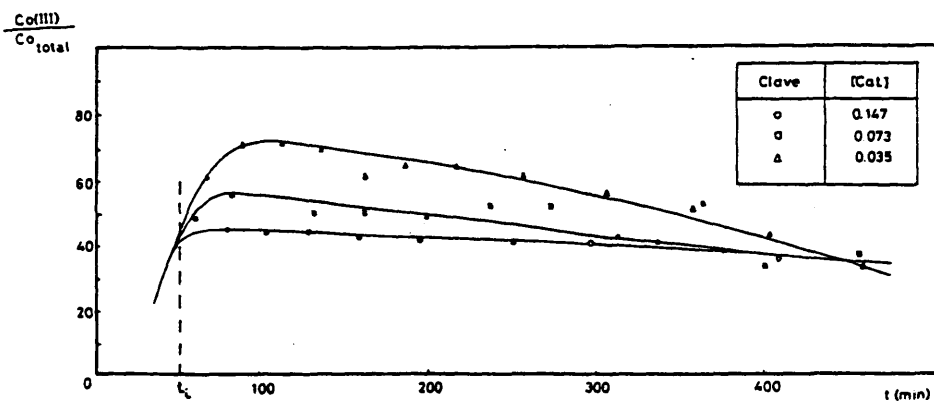


Fig. 57.- Evolución de la concentración de acetato de Co (III) expresado como porcentaje de Co (III) frente al Co total inicial, para diferentes concentraciones iniciales de catalizador. Condiciones:  $[Cx]_0 = 3,23 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEX]_0 = 0,299 \text{ M}$ .

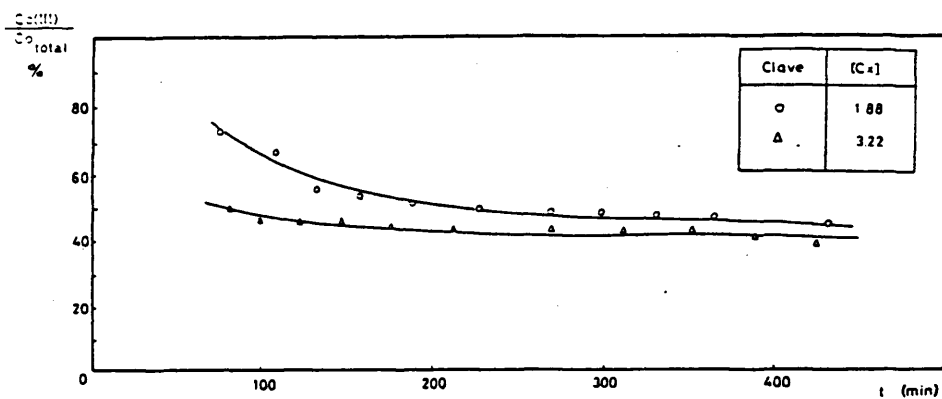


Fig. 58.- Evolución de la concentración de acetato de Co (III) expresado como porcentaje molar respecto al catalizador inicial, para diferentes niveles de ciclohexano inicial.  
[Cat] = 0.147 M, T=95°C, [MEK] = 0.299 M.

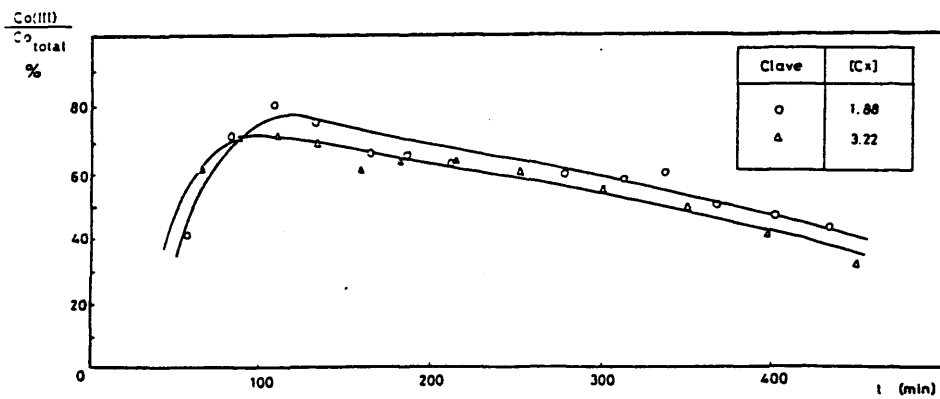


Fig. 60.- Evolución de la concentración de acetato de Co (III) expresado como porcentaje molar respecto al catalizador inicial, para diferentes niveles de ciclohexano inicial.  
[Cat] = 0.035 M, T= 95°C, [MEK] = 0.299 M.

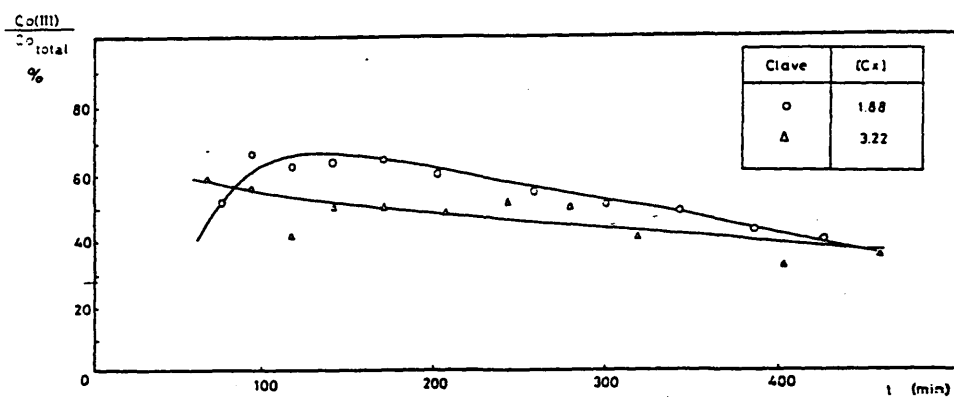


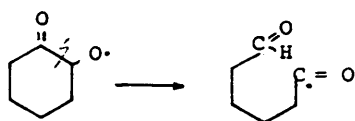
Fig. 59.- Evolución de la concentración de acetato de Co (III) expresado como porcentaje molar respecto al catalizador inicial, para diferentes niveles de ciclohexano inicial  
 $[Cat]_0 = 0,074 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEK] = 0,299 \text{ M}$ .

#### 4.8.- ACIDO ADIPICO

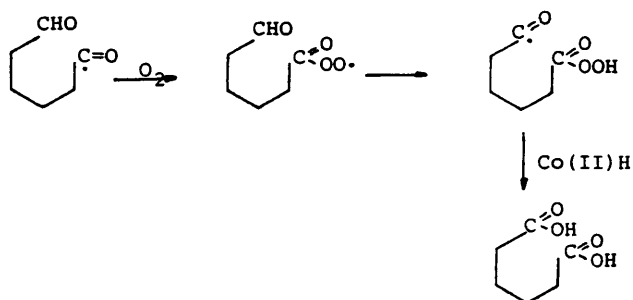
Los resultados experimentales se muestran en las gráficas G1 y G2 en las que se muestran los resultados obtenidos en función del tiempo corregido para los distintos valores de las variables en sayadas.

Como se puede apreciar en ellas, la formación del adipico es función directa de la concentración de catalizador.

De acuerdo a las hipótesis planteadas, este compuesto resultaría de la posterior evolución del radical generado en la escisión de cadena operada sobre el radical  $\alpha$ -cetociclohexiloxi, mediante la ruta a:



La evolución que seguiría este compuesto sería la siguiente:



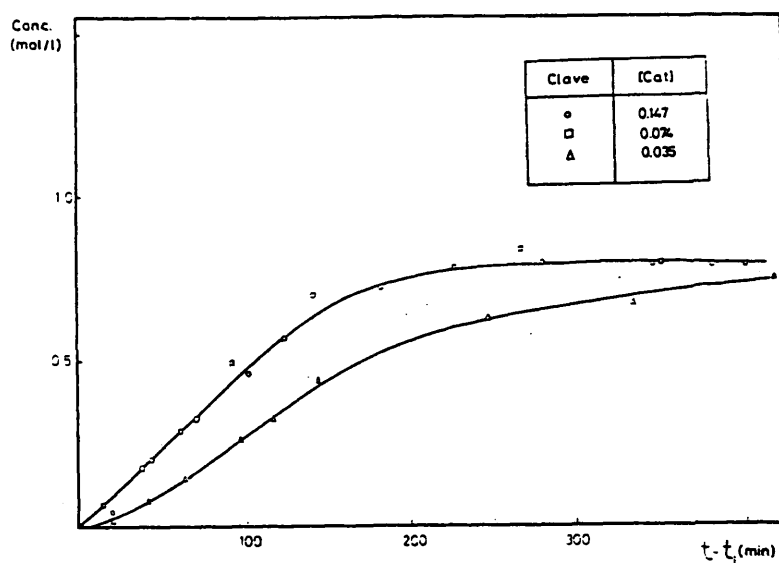


Fig. 61.- Evolución de la concentración de ácido adipico frente al tiempo corregido, para diferentes concentraciones de catalizador inicial.  
Condiciones:  $[Cx]_0 = 1.88 \text{ M}$  ,  $T = 95^\circ\text{C}$  ,  $[HEX]_0 = 0.299 \text{ M}$ .

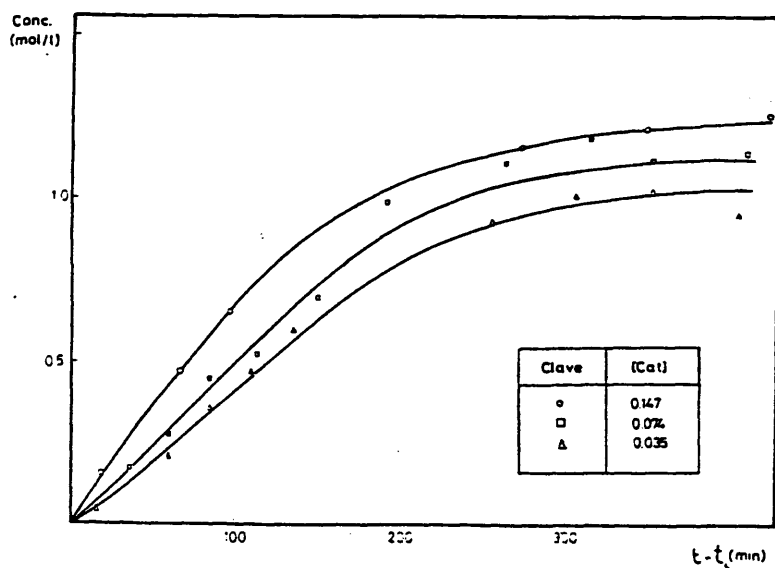


Fig. 62.- Evolución de la concentración de ácido adipico frente al tiempo corregido, para diferentes concentraciones de catalizador inicial.  
Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.23 \text{ M}$  ,  $T = 95^\circ\text{C}$  ,  $[HEX]_0 = 0.299 \text{ M}$ .



#### 4.9.- Evolución de subproductos de reacción.

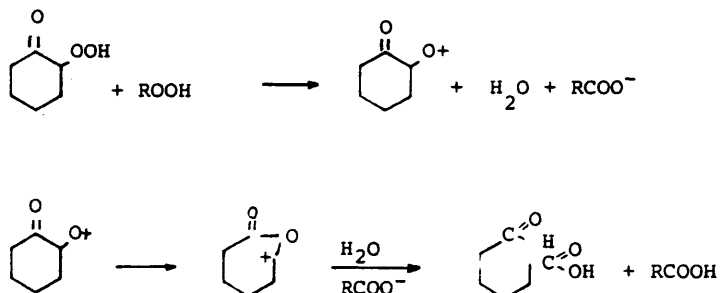
##### 4.9.1.- Hemialdehído adípico.

Los resultados experimentales encontradas para este compuesto, son contradictorios al no seguir una respuesta lógica con el cambio de las variables efectuadas en el sistema. El hecho se puede apreciar en las gráficas 63 y 64 donde se muestra la evolución de la concentración frente al tiempo corregido, para los diferentes valores de las variables ensayadas.

Esta aparente contradicción en los resultados se puede atribuir al tratamiento de las muestras previo al análisis por CGL. En éste, el tiempo que permanecieron el conjunto de muestras correspondiente a cada experimento una vez preparadas, fué diferente, dando lugar con ello a que se diera una evolución en las mismas en diferente grado, con lo que los resultados obtenidos hacen que no sean comparables.

Este punto se puede constatar, ante los resultados obtenidos del análisis de las muestras de un mismo experimento, efectuando a tiempos diferentes. (Fig. 63).

De acuerdo con la bibliografía, (132, 133) el hemialdehído adípico resultaría de la descomposición catalizada por ácidos, del hidroperóxido de la ciclohexanona y como en estos trabajos se cita,



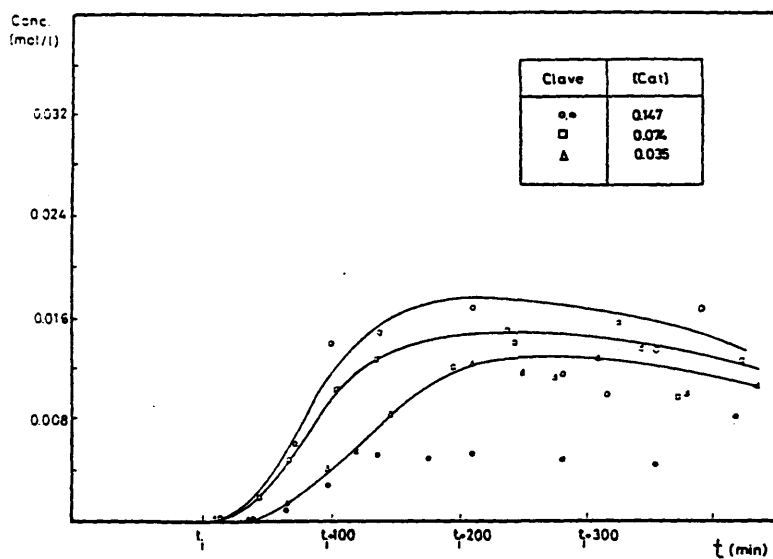


Fig. 63.- Evolución de la concentración de hemialdehído adipico frente al tiempo corregido, para diferentes concentraciones de catalizador inicial.

Condiciones:  $[Cx]_0 = 1.88 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[NEK]_0 = 0.299 \text{ M}$ .

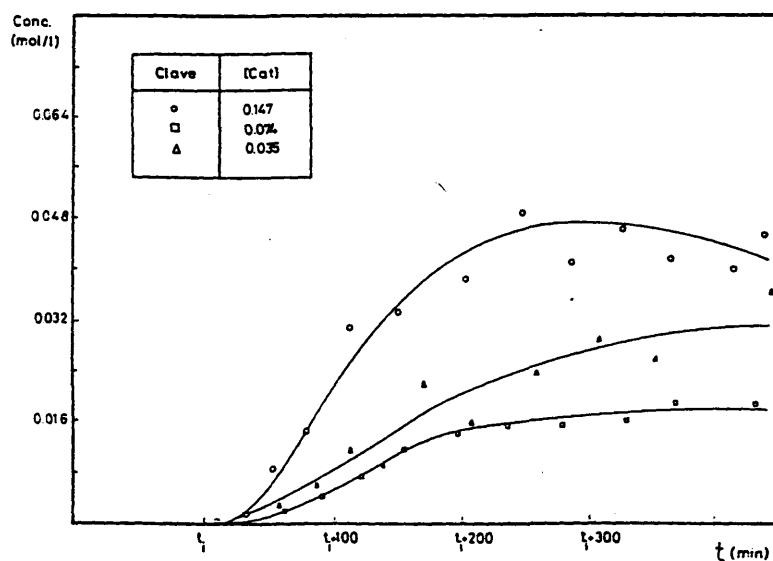


Fig. 64.- Evolución de la concentración de ácido hemialdehído adipico frente al tiempo corregido para diferentes concentraciones de catalizador inicial.

Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.23 \text{ M}$ ,  $[NEK]_0 = 0.299 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ .

(133) la concentración de hemialdehído, disminuye considerablemente con el empleo de catalizadores. Por lo que sería probable obtener tendencias obedeciendo a este signo con el aumento de la concentración de catalizador.

#### 4.9.2.- Emisión de $\text{CO}_2$

Los resultados obtenidos experimentalmente para este compuesto se muestran en las gráficas 65 - 68 en las que se recogen en función del tiempo corregido, la evolución que sufre la velocidad de formación y la cantidad de  $\text{CO}_2$  emitida para dos niveles de concentración de ciclohexano y para tres niveles de concentración de catalizador utilizados a la temperatura 95 °C. En ellas se puede observar que la cantidad de  $\text{CO}_2$  total emitida es función de la concentración de catalizador para un nivel de ciclohexano determinado, aumentando cuando aumenta la concentración de ciclohexano manteniendo la del catalizador constante.

El contenido en  $\text{CO}_2$  de los gases de salida y por tanto su velocidad de formación (variable representada) tiene una evolución en forma de máximo que ocurre a unos tiempos corregidos en las que el catalizador parece no tener influencia como se puede apreciar en la Tabla 17, en la que se han recogido las características principales de la evolución.

En la gráfica 69, se muestran los resultados obtenidos en cuanto a la evolución del contenido en  $\text{CO}_2$  de los gases de salida del reactor, comparandose la misma con otra serie de parámetros obtenidos, y cuyo comportamiento (puntos singulares) es común para todos los experimentos realizados, lo que hace de la discusión siguiente válida para todos ellos.

ACOH mol / l	Cx mol/l	Cat mol/l	moles CO <sub>2</sub> totales emit.	%CO <sub>2</sub> max.	t <sub>max</sub> min.	t <sub>max</sub> - t <sub>ind</sub> min	rCO <sub>2</sub> max x 10 <sup>3</sup> mol min <sup>-1</sup>
10.58	3.22	0.148	0.302	2.71	220	134	1.28
		0.07	0.289	2.60	213	153	1.23
		0.035	0.269	2.50	180	128	1.19
13.07	1.88	0.148	0.2113	2.42	214	123	1.15
		0.07	0.2054	2.32	188	108	1.10
		0.035	0.1929	1.81	194	124	0.85

Tabla 17.- Valores de los moles totales de CO<sub>2</sub> emitidos, porcentaje molar máximo alcanzado, tiempo al que ocurre, diferencia entre éste y el periodo de inducción y la velocidad de emisión máxima, en función de las variables de operación ensayadas a 95°C.

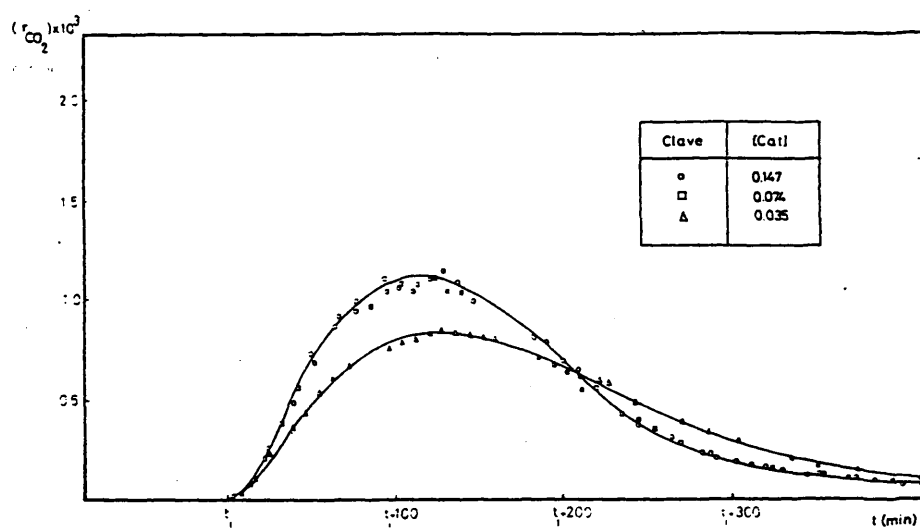


Fig. 65.- Variación de la velocidad de emisión de  $\text{CO}_2$  con el tiempo corregido, para diferentes concentraciones de catalizador inicial. Condiciones:  
 $[\text{Cx}] = 1.88 \text{ M}$  ,  $[\text{MEK}] = 0.299 \text{ M}$  ,  $T = 95^\circ\text{C}$ .

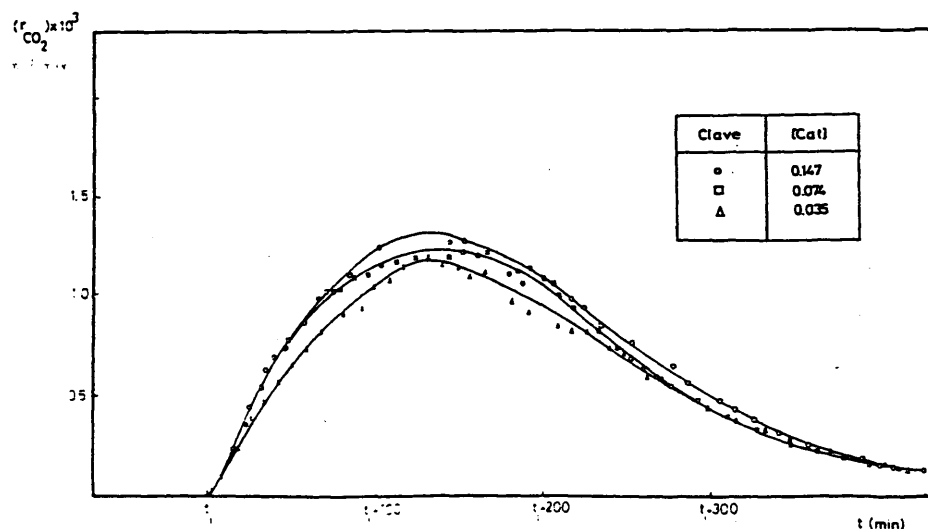


Fig. 66.- Variación de la velocidad de emisión de  $\text{CO}_2$  con el tiempo corregido, para diferentes concentraciones de catalizador inicial. Condiciones:  
 $[\text{Cx}] = 3.23 \text{ M}$  ,  $[\text{MEK}] = 0.299 \text{ M}$  ,  $T = 95^\circ\text{C}$ .

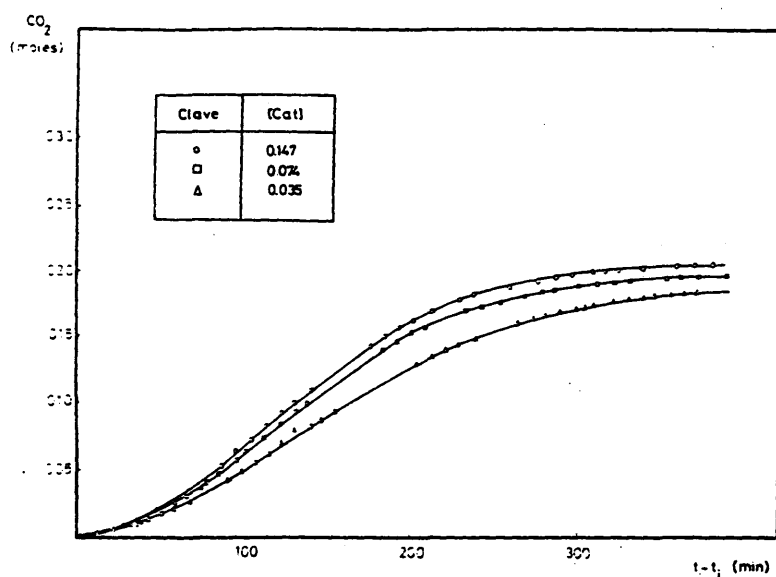


Fig. 67.- Moles de  $\text{CO}_2$  emitidos en función del tiempo corregido, para diferentes concentraciones de catalizador inicial. Condiciones:  $[\text{Cx}]_0 = 1.88 \text{ M}$ ,  $[\text{MEX}]_0 = 0.299 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ .

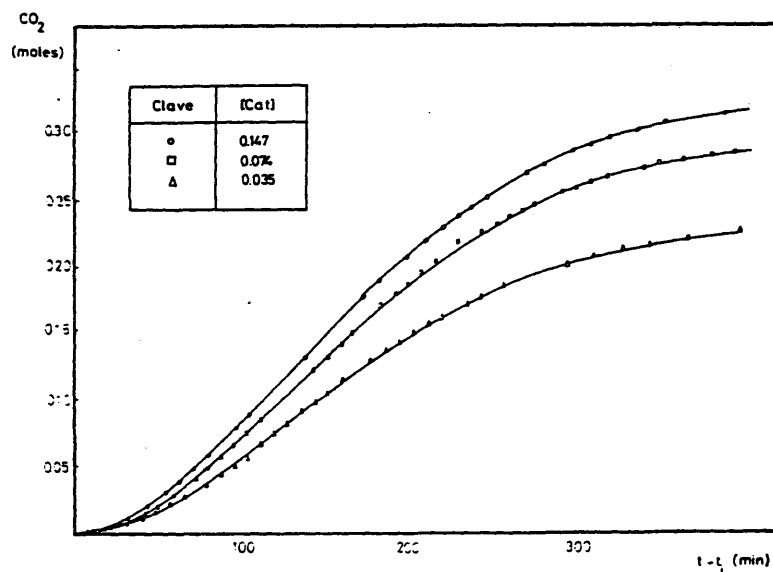


Fig. 68.- Moles de  $\text{CO}_2$  emitidos en función del tiempo corregido, para diferentes concentraciones de catalizador inicial. Condiciones:  $[\text{Cx}]_0 = 3.23 \text{ M}$ ,  $[\text{MEX}]_0 = 0.299 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ .

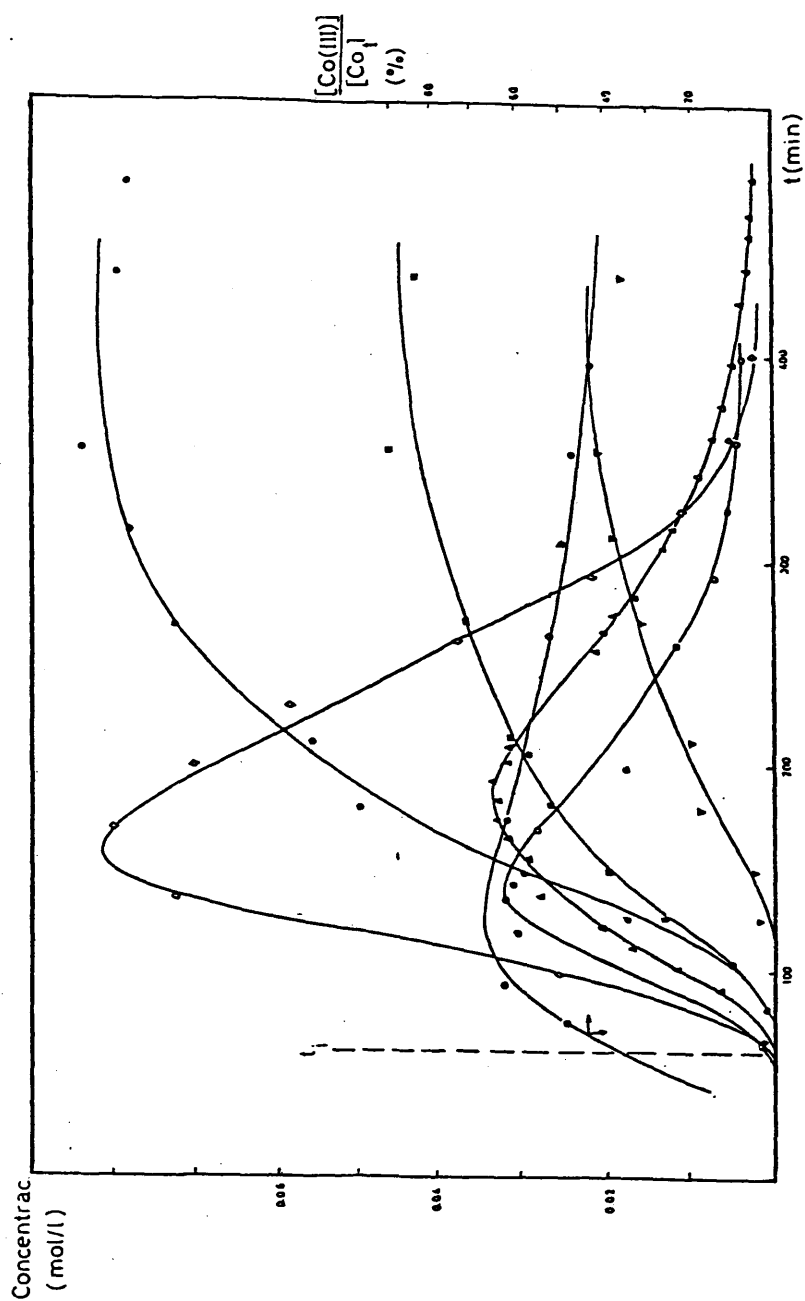


Fig. 69.- Evolución conjunta de diferentes productos de reacción frente al tiempo.  
 Condiciones:  $[\text{Cx}]_0 = 1,88 \text{ M}$ ,  $[\text{Cat}]_0 = 0,074 \text{ M}$ ,  $[\text{MEK}]_0 = 0,299 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ .  
 $(\diamond)$  ciclohexanona;  $(\Delta)$   $\text{CO}_2$ ;  $(\bullet)$  Co(III);  $(\bullet)$  ac. adípico;  $(\blacksquare)$  ac. glutárico;  
 $(\blacktriangledown)$  ac. succínico,  $(\circ)$  ciclohexanol.

Como se puede observar en dicha gráfica la emisión de  $\text{CO}_2$  comienza justamente cuando lo hace la absorción de oxígeno, una vez sobrepasado un nivel de  $\text{Co(III)}$  en el catalizador. La concentración de  $\text{CO}_2$  continua aumentando hasta alcanzar un máximo, que ocurre con posterioridad al de la ciclohexanona, ciclohexanol y  $\text{Co(III)}$ .

Como ya se demostró en el apartado correspondiente al balance de materia (apdo: 4.12.1) no es válida la hipótesis de una única vía de formación de este producto en base a procesos de descarboxilación de compuestos derivados del ciclohexano, ya que existe una diferencia entre el total emitido y el estequiométrico que oscila entre un 30 y un 50% del total. Esta discrepancia se ve confirmada a la vista de la evolución del contenido en  $\text{CO}_2$  de los gases de salida del reactor, en la que la presencia de  $\text{CO}_2$  desde el comienzo de la reacción solamente puede ser adscrita a la descarboxilación del ácido acético o de 2-butanona, ya que los únicos productos primarios derivados del ciclohexano como ya se ha visto son el alcohol, cetona e hidroperóxido.

Por lo tanto se puede afirmar que inicialmente el  $\text{CO}_2$  se origina como consecuencia de la descarboxilación catalítica del ácido acético, y que posteriormente se unen los procesos de descarboxilación sobre derivados del ciclohexano cuyo conjunto alcanza su máximo de velocidad con posterioridad al de la ciclohexanona, por lo que el precursor mayoritario del mismo será un compuesto derivado de la misma, ya que la descarboxilación de los ácidos dicarboxílicos formados en la reacción, aporta una cantidad muy pequeña al proceso global, como se puede observar al final de la gráfica en la que el contenido de  $\text{CO}_2$  se hace mínimo.

La descarboxilación del ácido acético por tanto varía el proceso primario que justificaría la emisión de  $\text{CO}_2$ , este punto, junto a la elevada participación de este proceso en conjunto ha sido confirmado por una serie de autores en bibliografía (16, 50, 74, 134) justificando el mismo, a pesar de la gran estabilidad que este compuesto tiene, a la elevada concentración presente en el medio de reacción y a la acción catalítica que ejerce el acetato de cobalto (III)



generado en la reacción. El hecho observado experimentalmente (Gráfica) de que la emisión de  $\text{CO}_2$  no comience hasta una vez superado cierto nivel en la concentración de  $\text{Co(III)}$ , confirma la participación del mismo en el proceso, aunque la no coincidencia de su máximo con el del  $\text{CO}_2$  indica la existencia de otro proceso en paralelo con éste.

La cinética del proceso de descarboxilación catalítica del ácido acético por  $\text{Co(III)}$  ha sido examinada por varios autores (16, 50), observándose una expresión para la velocidad del tipo:

$$\frac{d [\text{Co(III)}]}{dt} = K \cdot [\text{Co(III)}]^2 / [\text{Co(II)}]^n$$

en la que el exponente n en la concentración de  $\text{Co(II)}$  varía entre 1 (50) y 2 (16) dependiendo del autor, e indicando la fuerte inhibición que ejerce el mismo en el proceso.

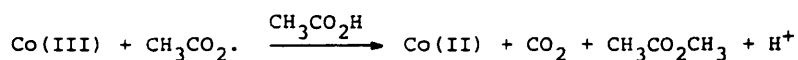
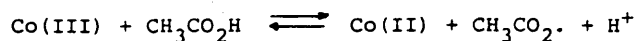
El valor de la constante calculada por los mismos resulta:

$$K_{\text{Acet}} = 6.10^{-5} \text{ min}^{-1} \text{ válida } T = 25 - 90^\circ \text{C} \quad (50)$$

$$E_A = 8.6 \pm 0.3 \text{ Kcal/mol}$$

$$K_{\text{Acet}} = 5.18^{-5} \text{ mol min}^{-1} \quad T = 87^\circ \text{C} \quad (16)$$

Los productos derivados de esta interacción (50) son dióxido de carbono y acetato de metilo en relaciones 1:1, habiéndose planteado el mecanismo siguiente para el proceso:



La otra ruta mayoritaria de producción de  $\text{CO}_2$  sería como ya se ha expuesto, a partir de derivados del ciclohexano que rinden a la formación de compuestos con un número menor de 6 átomos de carbono, y esencialmente debida a la formación de los ácidos glutárico y succínico (subproductos mayoritarios). El mecanismo y secuencia de formación de éstos como ya se ha discutido en el apartado 4.5.3.2. es el punto que mayor controversia plantea en la cuestión de establecer el precursor de ellas. Como se puede apreciar en la gráfica el máximo de la emisión de  $\text{CO}_2$  se realiza con posterioridad al de la ciclohexanona y coincidiendo con la inflexión del ácido glutárico y succínico, lo que indica que la formación de ellos y el  $\text{CO}_2$  ocurre mediante un proceso en paralelo y a partir de un compuesto intermedio entre la cetona y el ácido, eliminando la ruta a través de un proceso en serie de descarboxilación de los ácidos adípico-glutárico-succínico.

Por lo tanto la cinética de formación de  $\text{CO}_2$  por esta ruta sería la suma de las velocidades de formación de estos ácidos, más la del ácido valerianico y la  $\delta$ -valerolactona que constituyen los compuestos con menos de 6 átomos de carbono derivados del ciclohexano.

#### 4.9.3.- Acetato de ciclohexilo

Según el esquema reaccionante propuesto, este varía otro de los productos primarios formados en la reacción. Los resultados experimentales encontrados en la presente investigación se muestran en las gráficas 70-71, en donde se puede observar la influencia de la concentración de catalizador para dos niveles de ciclohexano inicialmente cargado.

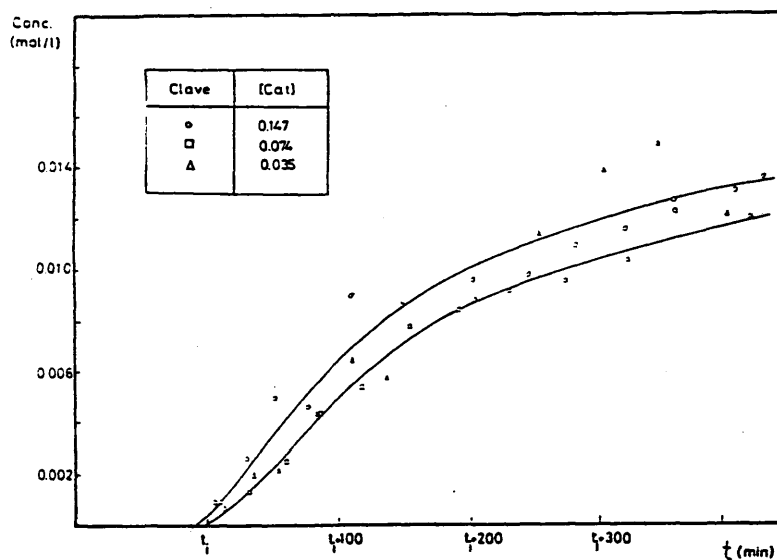


Fig. 71.- Evolución con el tiempo, de la concentración de acetato de ciclohexilo para diferentes niveles de concentración inicial de catalizador.  
Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.22 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEK]_0 = 0.299 \text{ M}$ .

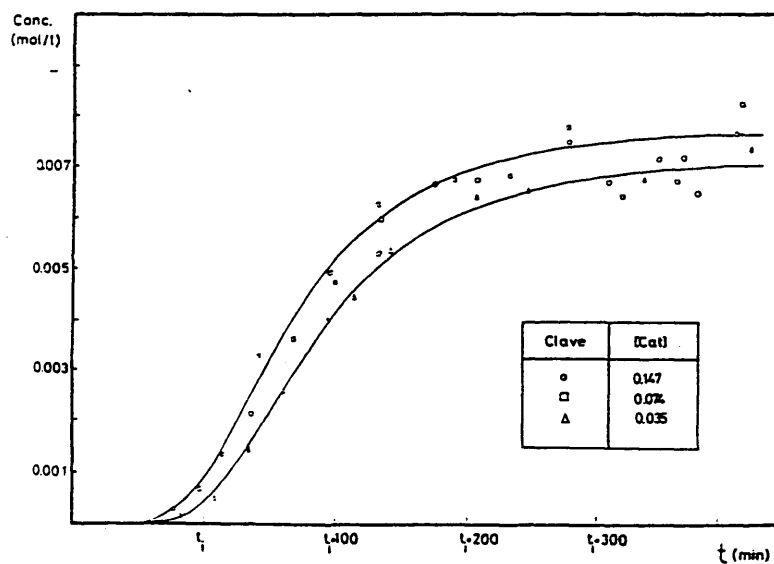
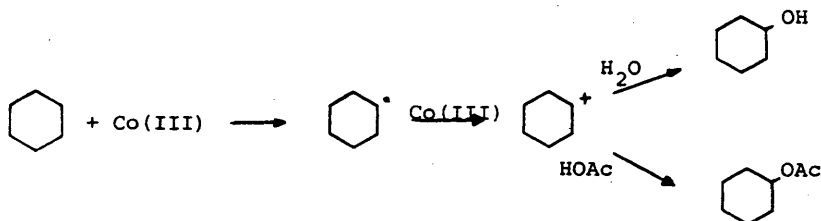


Fig. 70.- Evolución con el tiempo, de la concentración de acetato de ciclohexilo para diferentes niveles de concentración inicial de catalizador.  
Condiciones:  $[Cx]_0 = 1.88 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEK]_0 = 0.299 \text{ M}$ .

A partir de estas gráficas se puede observar que cuanto mayor es la concentración de catalizador, mayor es el nivel de acetato de ciclohexilo alcanzado al final de la reacción, lo que confirma la participación del catalizador en el mecanismo de su formación, expresado a través de la siguiente secuencia: (32)



confirmada además por el hecho de la formación conjunta de ciclohexanol y no en serie a través de él. El mecanismo propuesto para la formación de este compuesto se ha puesto de evidencia en numerosos trabajos experimentales (15, 36) operando tanto en condiciones aeróbicas como anaeróbicas.

#### 4.9.4.- Ácido glutárico y 6-valerolactona

De acuerdo al esquema general de reacciones propuesta, ambos productos se formaban principalmente, a través de un mismo radical generado por una de las rutas de escisión que podía dar el radical  $\alpha$ -cetociclohexiloxi generado a partir de la ciclohexanona, (Figura 76), y es por ello el que se plantea su exposición conjuntamente.

Los resultados obtenidos para el ácido glutárico se recogen en las gráficas 73 y 72, en las que se muestran la evolución que sufre su concentración en función del tiempo corregido, al mantener constante la concentración de ciclohexano (2 niveles) y variar la concen

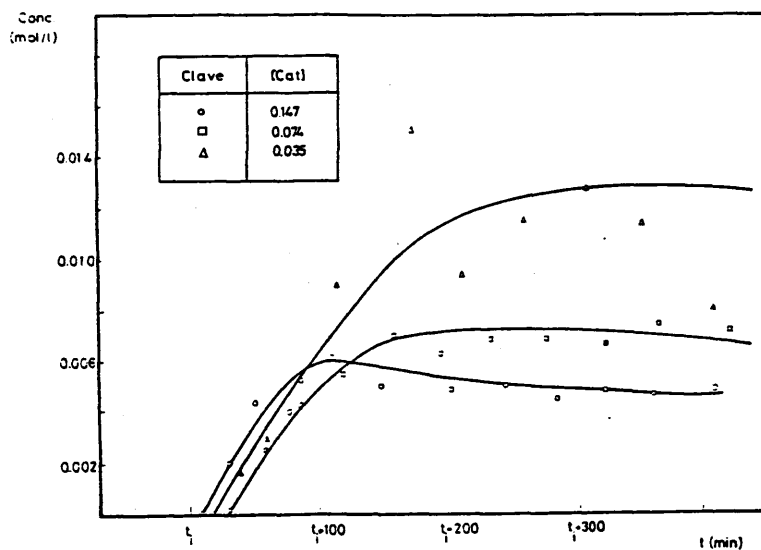


Fig. 75.- Evolución con el tiempo, de la concentración de 6-valerolactona para diferentes niveles de concentración inicial de catalizador. Condiciones:  $[Cx]_0 = 3,22 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEK]_0 = 0,299$

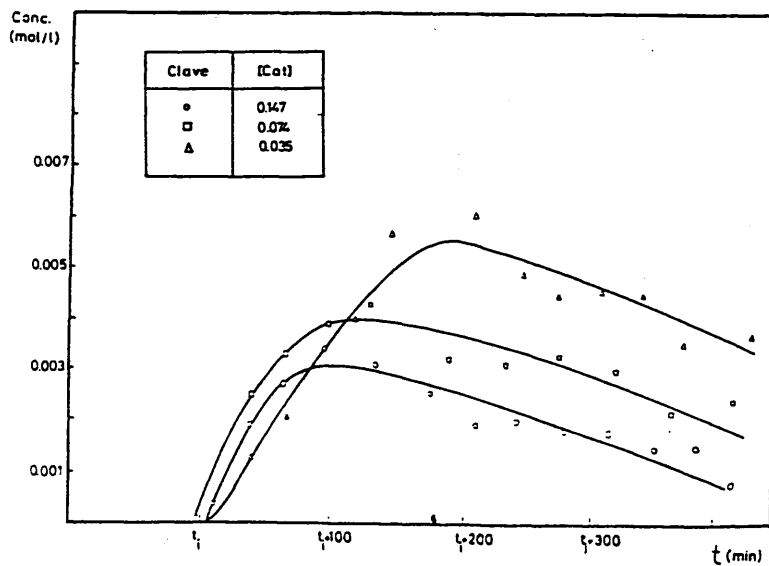


Fig. 74.- Evolución con el tiempo, de la concentración de 6-valerolactona para diferentes niveles de concentración inicial de catalizador. Condiciones:  $[Cx]_0 = 1,88 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEK]_0 = 0,299 \text{ M}$ .

tración del catalizador. De idéntica forma se exponen los resultados experimentales para la  $\delta$ -valerolactona, que se muestran en las gráficas 74 y 75.

En las gráficas 72 y 73 se puede observar que la tendencia de la concentración del ácido glutárico tiene una forma saturante siendo el nivel que alcanza función directa de la concentración de catalizador, para los dos niveles de ciclohexano empleados.

En cambio para la  $\delta$ -valerolactona se observa un comportamiento diferente. En este caso, la evolución se presenta en forma de máximo, tendencia que se ve más acentuada en el nivel inferior de ciclohexano.

Los valores de la concentración máxima alcanzada, dependen en forma inversa de la concentración de catalizador utilizada, obteniéndose valores más altos y a tiempos mas largos, cuanto menor es la concentración de catalizador utilizada.

#### Discusión de resultados.

De acuerdo con la discusión anteriormente planteada sobre la formación de ácidos durante la oxidación (apartado 4.53.2.), se habia postulado que la misma se realizaba a través de las diferentes rutas de escisión que tenia el radical  $\alpha$ -cetociclohexiloxi, y que la evolución de uno de los radicales generados en ella, daba lugar a la formación en paralelo del ácido glutárico y la  $\delta$ -valerolactona. (Fig. 76 ).

En este esquema global, únicamente se habia planteado la participación del catalizador en la formación del radical  $\alpha$ -cetociclohexiloxi a partir de la ciclohexanona, que por lo tanto tendrá una

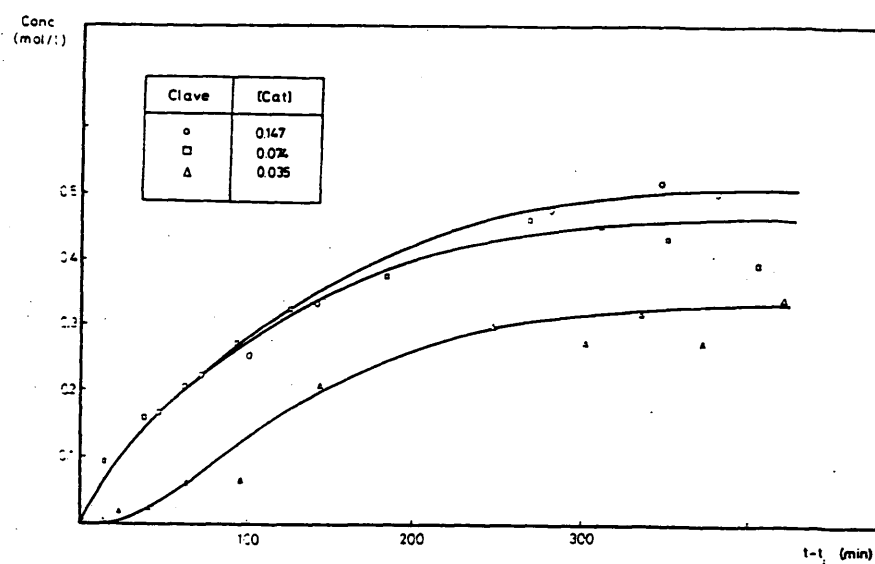


Fig. 72.- Evolución con el tiempo, de la concentración de Ac. glutárico para diferentes niveles de concentración inicial de catalizador. Condiciones:  $[C_x]_0 = 1.88$  M,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEK]_0 = 0.299$  M.

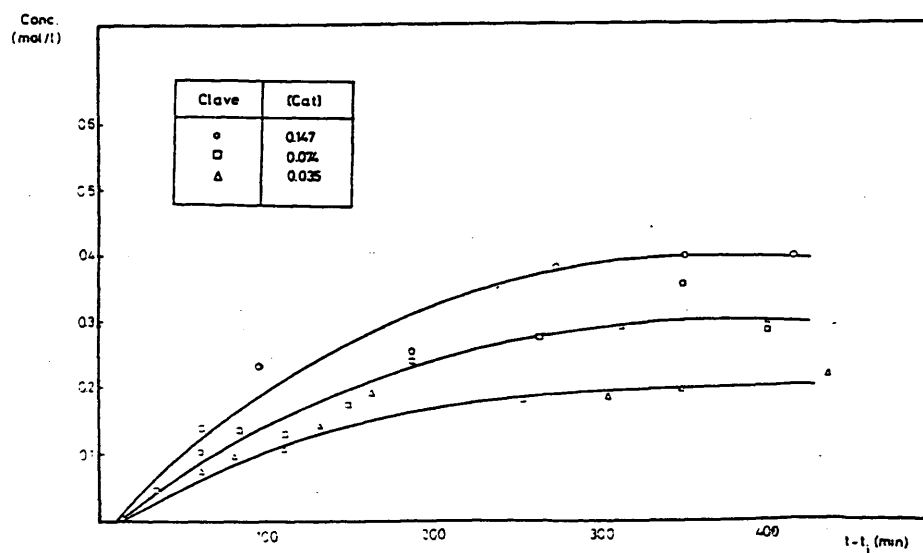


Fig. 73.- Evolución con el tiempo, de la concentración de Ac. glutárico para diferentes niveles de concentración inicial de catalizador. Condiciones:  $[C_x]_0 = 3.23$  M,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEK]_0 = 0.299$  M.

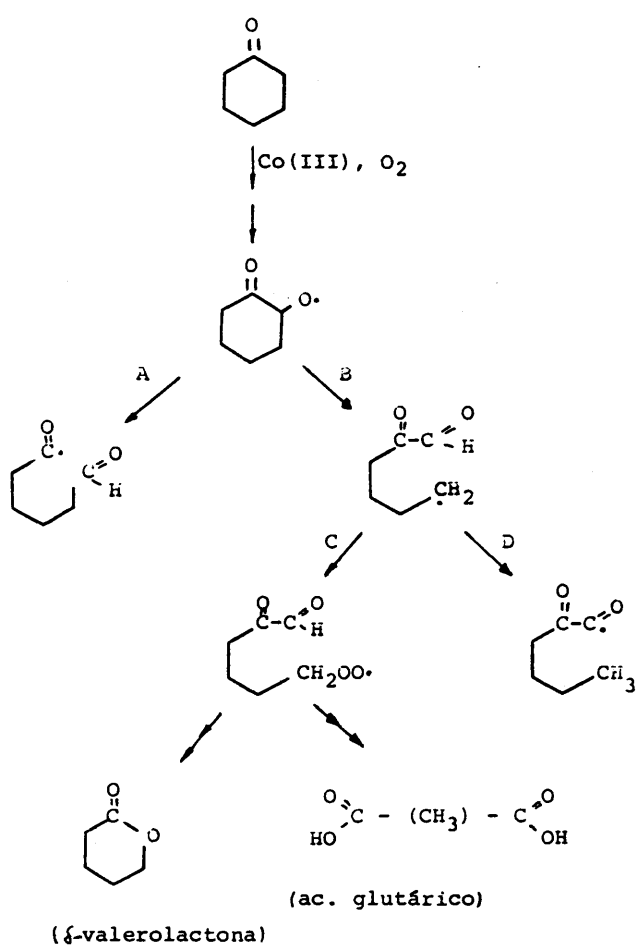


Figura 76.- Formación del ácido glutárico y de la ̢-valerolactona.



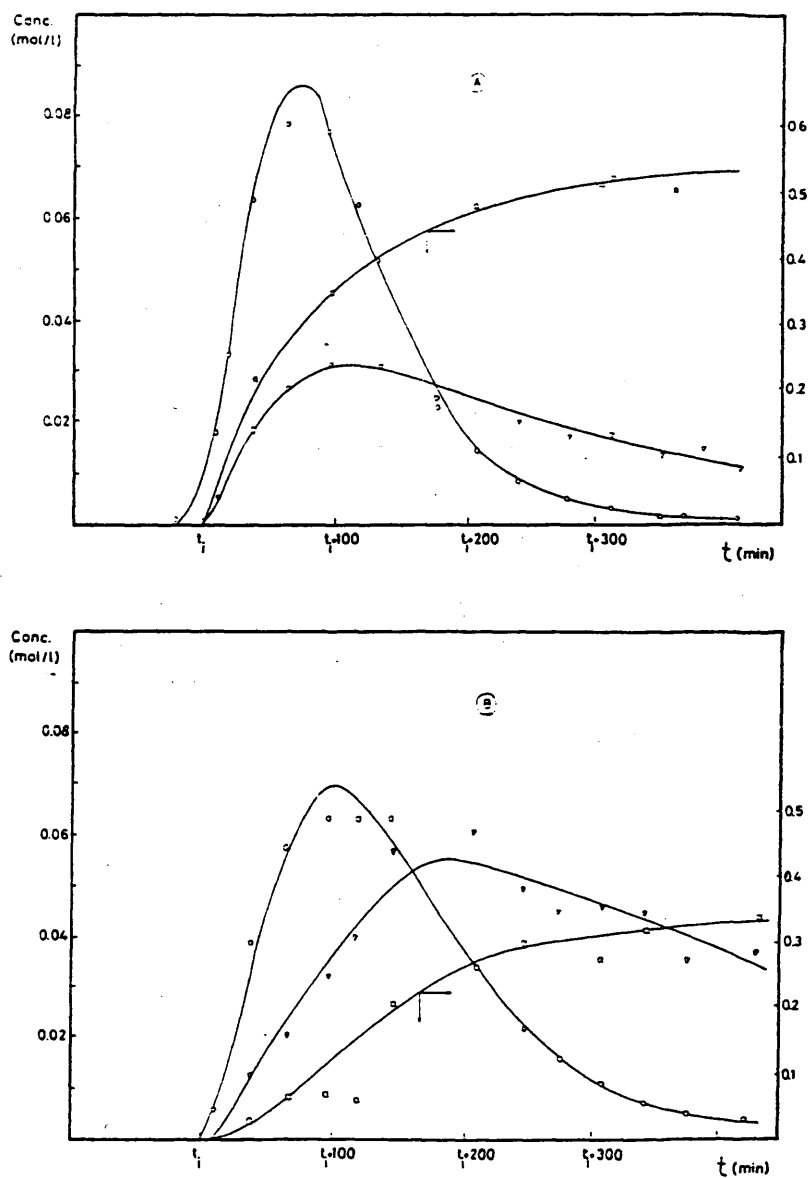


Fig. 77.- Evolución conjunta del ácido glutárico y  $\delta$ -valerolactona en función del tiempo. Condiciones:  
 A) C<sub>x</sub> = 1,88 M, Cat = 0.147 M, MEK = 0,299 M, T=95°C  
 B) C<sub>x</sub> = 1,88 M, Cat = 0.035 M, MEK = 0,299 M, T=95°C

evolución, para distintas concentraciones de catalizador, análoga a la que presenta la cetona en función de la misma variable.

Si no se plantea la participación del catalizador en la formación de alguno de los dos compuestos, ambos presentarían una evolución análoga para las diferentes concentraciones de catalizador ensayadas. Este hecho no se cumple, ya que como se muestra en la Fig. 77, el ácido glutárico y la  $\delta$ -valerolactona presentan evoluciones contrarias, alcanzándose concentraciones mayores cuanto mayor es el nivel de catalizador en el caso del ácido glutárico, siendo inversa la tendencia en el caso de la lactona. Por lo tanto y si el esquema planteado es válido, se ha de postular la intervención del catalizador en la etapa que rinda a la formación del ácido glutárico, la cual favorecería más su formación, frente a la de la lactona cuanto mayor fuera la concentración de catalizador utilizada.

Teniendo en cuenta esta diferente actuación del catalizador, se explicaría de forma aceptable la evolución de ambos compuestos, ya que otra posibilidad sería plantear que la desaparición de la  $\delta$ -valerolactona fuera catalítica y por tanto el nivel alcanzado sería inversamente proporcional a la concentración de catalizador. Pero la escasa diferencia que se observa en las pendientes de desaparición (casi paralelas) invalidaría esta hipótesis, quedando la anterior como más probable.

#### 4.9.5.- $\epsilon$ -caprolactona

Los resultados experimentales obtenidos para las diferentes condiciones ensayadas se recogen en las gráficas 78 y 79. En ellas se puede apreciar que la influencia que ejerce el catalizador sobre la evolución del tiempo de esta especie con el tiempo es de forma

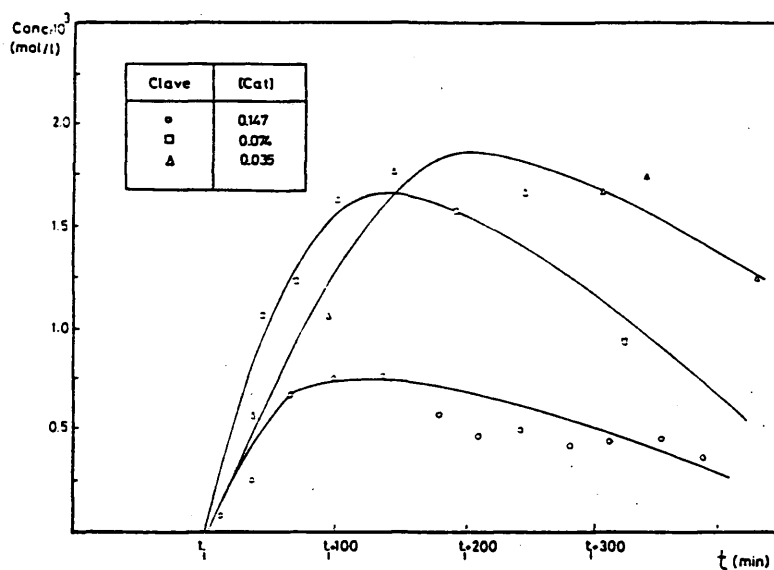


Fig. 78.- Evolución con el tiempo, de la concentración de  $\epsilon$ -caprolactona para diferentes niveles de concentración inicial de catalizador. Condiciones:  $[Cx]_0 = 1.88 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEK]_0 = 0.299 \text{ M}$ .

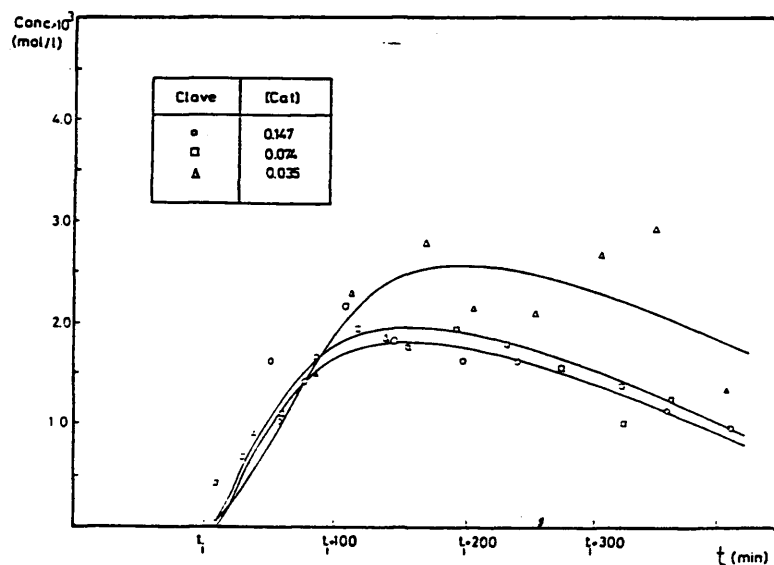
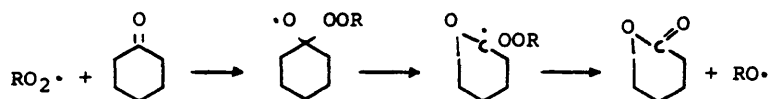


Fig. 79.- Evolución con el tiempo, de la concentración de  $t$ -caprolactona para diferentes niveles de concentración inicial de catalizador. Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.22 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEK]_0 = 0.299 \text{ M}$ .

análoga a la observada en el caso de la  $\delta$ -valerolactona observándose una mayor concentración del producto cuanto menor es la concentración de catalizador utilizada, así como que el máximo se da a tiempos mayores. Este comportamiento se observa en ambos niveles de ciclohexano ensayados.

En bibliografía se han postulado diversos mecanismos que justifican la formación de este compuesto, a partir de radicales de rivados bien de la ciclohexanona, o ciclohexanol. Estos son:

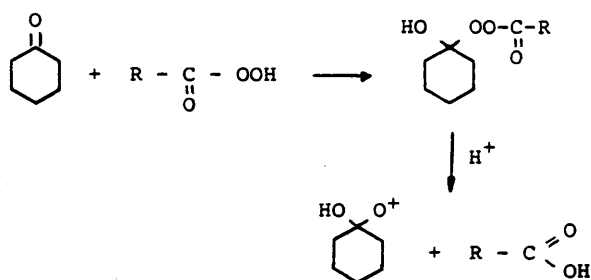
- a) Formación a partir del ataque por parte de radicales peroxi a la ciclohexanona: (137)



- b) Formación a partir del radical hidroxíciclohexiloxi formado bien de la descomposición iónica del hidroperóxido de ciclohexanol (138) o a través de la descomposición del compuesto de adición entre un hidroperóxido y la cetona:



- c) Formación por el ataque del perácido (138, 139) intermedio en la formación de ácido adípico, a la ciclohexanona; y evolución del intermedio como en b.



Cualquiera de ellos, justificaría la evolución encontrada para diferentes niveles de catalizador, ya que se establecería un proceso de competencia entre los precursores que originan la lactona y el catalizador que sería más efectivo cuanto mayor fuera la concentración del mismo, originándose así menor cantidad de la lactona.

Es decir:

Mecanismo a: Existe la interacción competitiva:  
 $\text{RO}_2 \cdot + \text{Co(II)}$

Mecanismo b: Descomposición catalítica de los peróxidos:

Mecanismo c: Descomposición catalítica de perácidos.

La posibilidad de establecer cual de los mecanismos es el operante a través de la comparación de las evoluciones de los compuestos involucrados en ellos con los de la lactona, se hace difícil dada la escasa diferencia existente entre las máximos del alcohol y cetona, y la rápida aparición del ácido adípico en el medio, en para

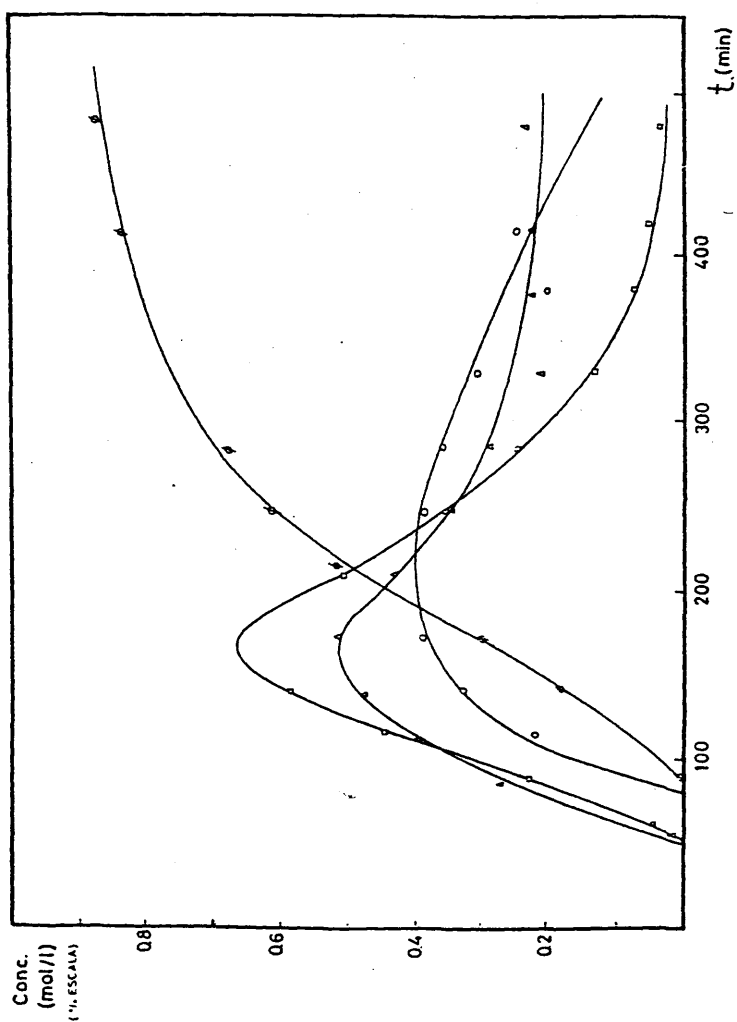


Fig. 80.- Evolución conjunta del ácido adípico, ε-caprolactona y ciclohexanona y ciclohexanol.  
 Condiciones:  $[Cx]_0 = 3,23 \text{ M}$ ,  $[Cat]_0 = 0,07 \text{ M}$ ,  $[MEK]_0 = 0,299 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ .  
 Escala: Ciclohexanol (Δ)  $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ; Ciclohexanona (◻)  $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ; Acido Adípico (×)  $1,2 \text{ M}$ ;  
 ε-caprolactona (○)  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

lido con la lactona, como se puede apreciar en las gráficas 80 que muestra la evolución de estos compuestos.

#### 4.9.6.- Ácido caprónico.

Los resultados experimentales, se encuentran recogidos en las gráficas 81 y 82. En ellas se puede observar que la concentración alcanzada de este compuesto es menor, para el nivel superior del catalizador ensayado. También se puede observar dos tipos de evoluciones diferentes dependiendo de la concentración de ciclohexano inicial. Así para la inferior, las curvas obtenidas son de tipo saturante, mientras que a nivel superior son crecientes, dando la impresión de que en este caso el tiempo de reacción no ha sido el suficiente como para alcanzar la zona de saturación observada en el nivel inferior. En ambos niveles, se puede observar que la velocidad de formación inicial del compuesto es mayor cuanto mayor es la concentración de catalizador.

El mecanismo propuesto en bibliografía, para la formación de este compuesto, se plantean en base a la ruptura de la cadena originada por la escisión del radical hidroxiciclohexiloxi (3). Este radical se puede formar por varias rutas, bien por la descomposición radicalica del hidroperóxido de ciclohexanol, o bien en la descomposición de los peróxidos que resultan de la adición de la ciclohexanona a cualquier hidroperóxido presente.

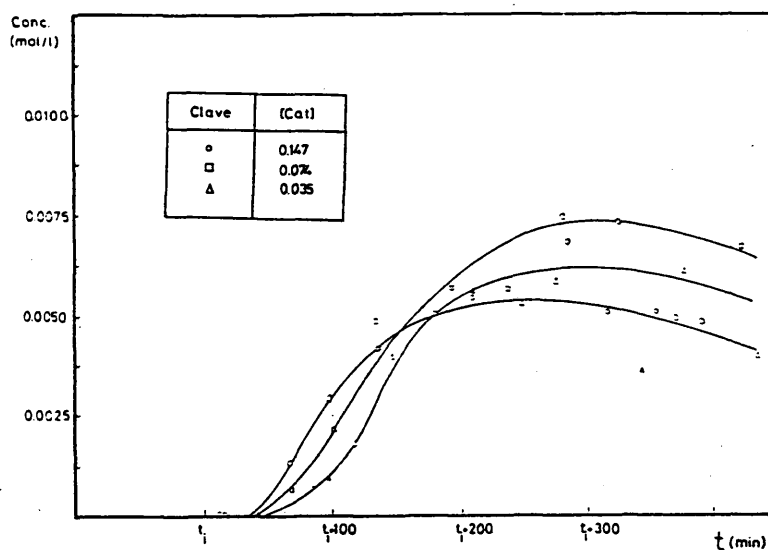


Fig. 81.- Evolución en el tiempo, de la concentración de Ac. caproico para diferentes niveles de concentración inicial de catalizador. Condiciones:  $[C_x]_0 = 1.88 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEK]_0 = 0.299 \text{ M}$ .

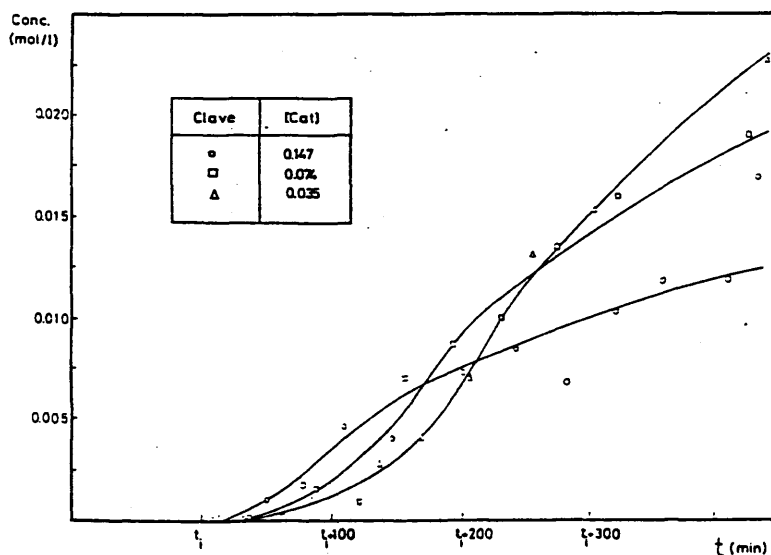
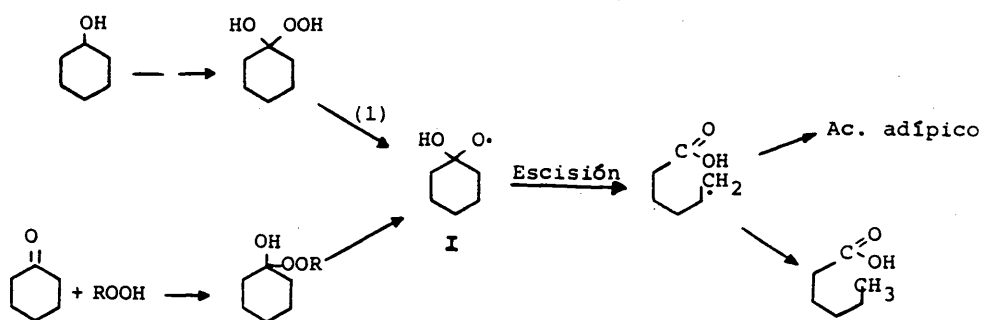


Fig. 82.- Evolución con el tiempo, de la concentración de Ac. caproico para diferentes niveles de concentración inicial de catalizador. Condiciones:  $[C_x]_0 = 3.22 \text{ M}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $[MEK]_0 = 0.299 \text{ M}$ .







Debido a la elevada concentración de catalizador, es lógico pensar que sea la primera ruta, la que más contribuya a la formación de este radical.

Como se puede observar en el esquema de reacciones planteado para la oxidación del ciclohexanol ( Figura 41 ), el número de reacciones que existen antes de la formación del radical (I), es numeroso, y el catalizador actúa en casi todas ellas, en los diferentes estados de oxidación que presenta, así como también interviene en la posterior evolución de este radical, planteándose un esquema de reacciones en paralelo para el mismo.

La justificación de la evolución de este compuesto para las diferentes concentraciones de catalizador utilizadas, se debería realizar en base a este esquema de reacciones, teniendo en cuenta además que la concentración de ciclohexanol aumenta con el incremento de la concentración de catalizador. Aunque la simulación debería de hacerse conociendo los valores de las diferentes constantes cinéticas, una aproximación de tipo cualitativo se podría realizar, conociéndose además los valores de concentración de Co(II) y Co(III). (Figura 56-60).

Cuanto mayor es la concentración de cobalto, inicialmente adicionado, se observa que la concentración de  $\text{Co(III)}$  alcanzada es menor al expresarla como porcentaje del total. Por lo tanto aunque al aumentar la concentración del catalizador se favorecería la formación de cetona frente a la evolución posterior, una vez obtenido el nivel del radical peróxido, dado que el nivel de  $\text{Co(II)}$  sería mucho mayor que el  $\text{Co(III)}$  favorecerían las etapas siguientes, alcanzándose mayores concentraciones del radical (I) respecto a niveles inferiores.

Este hecho justificaría la mayor velocidad inicial observada a mayores concentraciones de catalizador.

Pero al tener este radical un camino de evolución posterior en paralelo y competitivo, el aumento de la concentración de catalizador favorecería la etapa catalítica, frente al proceso radicalico de formación del ácido caproico, con lo que se alcanzarían mayores concentraciones de este compuesto cuanto mayor sea la del catalizador.

## CONCLUSIONES

1.- Se ha puesto a punto una técnica experimental para el estudio de reacciones de oxidación gas-líquido empleando concentraciones elevadas de catalizador, que permite seguir el transcurso de reacción mediante el análisis tanto de la fase gaseosa como de la líquida, y cuyos resultados se cierran con un error máximo que no supera el 20%, calculado bien como balance global como por relaciones estequiométricas.

1.1.- Se ha demostrado la gran influencia que la falta de isothermicidad, ejerce sobre la reproducibilidad de resultados provocada por el elevado calor desprendido durante la reacción y que hace imprescindible la utilización de un sistema de refrigeración en el mismo.

2.- En virtud de las propiedades físicas de los compuestos involucrados, se ha puesto de manifiesto la posibilidad de que lleguen a coexistir 3 fases en equilibrio durante el desarrollo de la reacción, a parte de la gaseosa inherente al sistema, estableciéndose las condiciones iniciales mínimas que aseguran la existencia de una única fase líquida así como para que el proceso de transferencia de materia gas-líquido no influya en la velocidad de reacción. De esta forma, los intervalos de las variables en que se debe operar son:

[Ciclohexano]<sub>0</sub> = 1,88 - 3,22 M.

[Catalizador]<sub>0</sub> = 0,0148 - 0,148 M.

Caudal de gases de salida = 1,22 - 1,98 l/min.

Promotor : [MEK]<sub>0</sub> = 0,299 M.

Presión total = 45 atmósferas.

Temperatura = 90 - 95 °C.

Agitación = 1.500 r.p.m.

3.- Se ha desarrollado un método de análisis que permite seguir la evolución de un total de 24 productos de forma cuantitativa, siendo las características principales de las mismas, las que a continuación se exponen :

3.1. La absorción de oxígeno no comienza de forma ostensible, hasta una vez transcurrido un cierto tiempo (periodo de inducción), durante el cual el catalizador (Co(II)) pasa al estado de mayor valencia Co(III), especie que inicia la reacción.

3.1.1. El contenido de Co(III) ha de ser como mínimo del 45-50% del inicial para que la reacción comience: Inhibición por parte del Co(II).

3.1.2. Dicho porcentaje se alcanza antes cuanto menor sea la concentración de catalizador inicial, manteniendo la de ciclohexano constante, y cuanto mayor sea la concentración de ciclohexano inicial al mantener la de catalizador constante, empleando siempre la misma concentración de promotor.

3.1.3. El Co(II) se transforma a Co(III) por su interacción con radicales peroxi generados a partir del promotor, proceso que estará en competencia por la interacción con el ciclohexano.

3.1.4. Cuando la concentración de catalizador es 0,0148M el periodo de inducción se incrementa anormalmente, justificándose tal comportamiento, por el cambio de orden que experimenta la cinética de descomposición catalítica del hidroperóxido (velocidades 100-1000 veces inferiores), producto mayoritario en estas condiciones.

3.1.5. La reacción posee un periodo de inducción superior a las 6 horas, cuando la concentración de promotor es igual o inferior a 0,02 M.

3.2.- La evolución que presenta el contenido en Co(III) del catalizador es en forma de máximo, que ocurre a tiempos efectivos (tiempo real-periodo de inducción) muy cortos.

3.2.1. El nivel de Co(III) alcanzado, expresado como porcentaje respecto del inicial, es mayor cuanto menor es la concentración de ciclohexano inicial, siendo mayor cuanto menor es la concentración de Co(II) añadido inicialmente.

3.3.- El ciclohexano se convierte de forma casi total (conversiones 98%) en tiempos que oscilan entre 6-8 horas; aumentando la velocidad de desaparición con el aumento de la concentración de catalizador y del propio ciclohexano.

3.4.- Los productos primarios de reacción son ciclohexanol, ciclohexanona, acetato de ciclohexilo,  $\text{CO}_2$  y un producto inestable que se asimiló al hidroperóxido de ciclohexilo.

3.4.1.- La concentración inicial de alcohol es superior a la de la cetona, para luego invertirse los términos, teniendo ambas evoluciones forma de máximo dándose siempre antes el del alcohol que el de la cetona.

3.4.2.- El catalizador influye tanto en la formación como en la desaparición de ambos productos.

3.4.3.- El  $\text{CO}_2$  inicialmente se forma mediante la descarboxilación de ácido acético, proceso que es responsable del 30-50% del  $\text{CO}_2$  total emitido.

Su evolución es en forma de máximo, que ocurre con posterioridad al de ciclohexanol y ciclohexanona, ratificándose así que el proceso de descarboxilación vía ciclohexano ocurre con posterioridad a la cetona, no coincidiendo con ningún máximo de otros productos estables.

La cantidad total de  $\text{CO}_2$  emitida aumenta con el aumento de la concentración de catalizador.

En las condiciones de la presente investigación no se forma CO en forma apreciable.

3.4.4.- La formación del acetato de ciclohexilo que posee una tendencia saturante está influenciada por la concentración de catalizador, aumentando cuando lo hace la del catalizador.

4.- La velocidad de absorción de oxígeno tiene una forma de máximo que no coincide con el máximo del Co (III) y que se sitúa en torno al máximo de la concentración de cetona. Esta aumenta cuando lo hace la concentración de catalizador y de ciclohexano.

5.- Los principales productos finales de reacción son el ácido adípico, glutárico y succínico, teniendo todos evoluciones saturantes.

5.1.- Las curvas cinéticas del ácido adípico y glutárico, corresponden a un esquema en paralelo, no ocurriendo lo mismo con el ácido succínico que se forma en una etapa posterior, pero no vía descarboxilación de las anteriores.

5.2.- Se postula como principal intermedio de la formación de éstos, la ruptura del radical alcoxi derivado de la ciclohexanona y no a partir de la 2-hidroxiciclohexanona.

5.3.- La relación molar final de los ácidos succínico: glutárico: adípico se sitúa en 1:3:10 para la concentración de ciclohexano mayor ensayada, (3.22 M) e independiente de la concentración de catalizador, y variable para el nivel inferior (1.88 M) que oscila entre 1:3:7 (Cat = 0.147 M), hasta 1:8:12 (Cat = 0.035 M).

5.4.- El rendimiento global relativo del ácido adípico es inferior al dado en bibliografía, oscilando entre el 40 al 45% molar, debido probablemente a las técnicas analíticas utilizadas hasta ahora.

6.- Los productos secundarios mayoritarios identificados son:

- Ácido pentanoico
- Ácido hexanoico
- $\delta$ -valerolactona
- $\epsilon$ -caprolactona

No formándose en cantidades apreciables:

- 2- acetoxiciclohexanona
- 2- hidroxiciclohexanona
- 1,2- ciclohexanodiona

6.1.- Todos ellos alcanzan niveles mayores cuanto menor es la concentración de catalizador empleado, demostrándose la no participación del catalizador en ellos y un origen puramente radicalario.

7.- Se propone una secuencia y mecanismo de reacción para la formación y desaparición de cada uno de los productos involucrados.

#### NOMENCLATURA

- a : Area interfacial por unidad de volumen ( $\text{cm}^{-1}$ )  
a<sub>i</sub> : constante cinética de reacción.  
atm : atmósferas.  
AcOH : ácido acético.  
(AcO)<sub>2</sub>Co : acetato de cobalto (II).  
(AcO)<sub>3</sub>Co : acetato de cobalto (III).  
ArCH<sub>3</sub> : tolueno.  
b<sub>i</sub> : constante cinética de reacción.  
c<sub>i</sub> : concentración de la especie i.  
Cat : catalizador.  
C.G.L. : Cromatografía gas-líquido.  
C.L.A.E. : Cromatografía líquida de alta eficacia.  
C<sub>n</sub> : Compuestos con "n" átomos de carbono.  
Cx : ciclohexano.  
cm : centímetro.  
C.V. : caballo de vapor.  
cp : centipoise.  
E<sub>A</sub> : energía de activación. (cal/mol).  
H : constante de Henry ( $\text{atm.cm}^3/\text{mol}$ ).  
K<sub>i</sub>, k<sub>i</sub> : constantes cinéticas de reacción (unidades dependiendo del orden)  
K<sub>G</sub> : coeficiente global de transferencia de materia en la fase gaseosa ( $\text{mol/cm}^3.\text{sec.atm}$ ).  
K<sub>L</sub> : coeficiente global de transferencia de materia en la fase líquida (cm/sec).  
k<sub>p</sub> : constante cinética de las reacciones de propagación.  
k<sub>d</sub> : constante cinética de la reacción de descomposición del hidroperóxido.  
k<sub>t</sub> : constante cinética de la reacción de terminación dentro del esquema radicalico.  
L : longitud (cm).  
l : litros.  
M : mol/l.



m.A. : miliamperios.  
MEK : metiletilcetona.  
MeStn : estearato metálico.  
min. : minutos.  
mol. : moles.  
n : número de moles u orden de reacción.  
n.m. : nanometros.  
·OH : radical hidroxilo.  
P : presión (atm).  
(P<sub>T</sub>)<sub>s</sub> : presión total de salida.  
P.F. : punto de fusión.(°C).  
p.p.m.: partes por millón.  
p.s.i.: libras por pulgada al cuadrdo.  
Q<sub>s</sub> : Caudal de la corriente gaseosa de salida del reactor  
(l/min)-  
R : constante de gases ideales (atm.l/mol.°K).  
r : velocidad de reacción (mol/tiempo.volumen).  
r.p.m.: revoluciones por minuto.  
R· : radical alquilico.  
RH : hidrocarburo alifático.  
RO· : radical alcoxi.  
RO<sub>2</sub>· : radical alquilperoxi.  
ROOH : hidroperóxido alquilico.  
ROH : alcohol alifático.  
R=O : cetona alifática.  
RCOOH : ácido alifático.  
sec. : segundos.  
St : estearato.  
T : temperatura (°C).  
t : tiempo.

$t_i, t_{ind}$	: periodo de inducción (min).
T.F.F.	: trifenilfosfina.
T.H.F.	: tetrahidrofurano.
U.V.	: ultravioleta.
V	: volumen ( $\text{cm}^3$ ).
$v_i$	: volumen molar ( $\text{cm}^3$ ).
x	: fracción molar fase líquida.
X	: conversión.
y	: fracción molar fase gaseosa.
$\alpha$	: parámetro de interacción entre disolventes.
$\delta_c$	: parámetro de solubilidad ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ ) <sup>1/2</sup> .
$\epsilon_\lambda$	: coeficiente de absorción ( $1/\text{cm.mol}$ ).
$\lambda$	: longitud de onda (n.m.).
$\mu$	: viscosidad (c.p.).
$\mu\text{l}$	: microlitros.
$\mu\text{m}$	: micrómetros.

BIBLIOGRAFIA

1. Saunby, J.B; Kiff, B.W.  
Hydrocarbon Processing, Nov, 1976, pg. 247
2. Herten, J.; Froment, G.F.  
Ind. Engng. Chem., Proc. Des. Dev. 7 (4), 1968, pg 516  
- Froment, G.F.  
Ind. Engng. Chem. 59 (2) 1967 pg. 18
3. Prengle, H.W.; Barona, N.  
Hydrocarbon Processing, March, 1970, pg 106.
4. Danckwerts, P.V.  
Gas-Liquid Reactions, McGrawHill. New York 1970.
5. Charpentier, J.C.  
Trans. Inst. Chem. Eng. 60. 1982, pg 131
6. Back, A.N.  
Zhur. Rus. Fiz. Khim. Obshch. 29, 1897 pg 373.
7. Engler, C.; Wild, W.  
Berichte 30, 1897, pg 1669
8. Semenov, N.N.  
Chain Reactions. Gos. Khim. Izdat. Moscu. 1934
9. Enmanuel, N.M.  
Oxidation of hydrocarbons in the liquid-phase. Pergamon, Oxford 1965.

10. Enmanuel, N.M.; Denisov, E.T.; Maizus, Z.K.  
Liquid phase oxidation of hydrocarbons. Plenun Press. New York 1967.
11. Denisov E.T.; Mibkevich, N.J.; Enmanuel N.M.  
Liquid-phase oxidation of oxygen-containing compounds Plenun Press, New York 1977.
12. Mayo, F.R.  
Oxidation of Organic Compounds. Vol. I, II, III  
Adv. Chem. Ser. n° 75, 76, 77, Am. Chem. Soc. Washington D.C. 1968.
13. Sheldon, R.A.; Kochi J.K.  
Metal-catalysed oxidations of organic compounds  
Academic Press, New York 1981.
14. Sheldon R.A.; Kochi J.K.  
Adv. Catal. 25, 1976, pg. 276
15. Beletskaya J.P.; Makhon'Kov. D.J.  
Oxidation of Alkylderivatives of aromatic hydrocarbons by transition metal salts.  
Russ. Chem. Rev. 50, (6), 1981, pg 1007-1045.
16. Czytko. M.P.; Bup, G.K.  
Ind. Engng. Chem. Prod. Pres. Dev. 20, (3), 1981, pg 481
17. Cavalieri D'oro, P.; Danóczy, E.; Roffia, P.  
Oxid. Comm. 1, (2), 1980, pg 153.
18. Symposium on Reaction mechanism, model and computers.  
J. Phys. Chem. 85 (25), Dec. 1977, pg. 2443.

19. Danly, D.E.; Campbell, C.R.  
Kirk-Othmer Encyclopedia 3<sup>o</sup> ed. Vol. 1. 1978, pg 531.
20. Sittig, M.  
Chem. Process Rev. n° 11 1968, pg 75.  
Noyes Develop. Co., Park Ridge New York.
21. a) Kuessner, A.; Herman, G.  
Badische Anilin und Soda Fabrik A.G.  
U.S. Patent 3, 917,708. Nov 1975.  
b) Pugi, K.  
E.I. Du Pont Nemours Co.  
U.S. Patent 3, 530, 185 Sep 22 1970  
c) Gey, W.; Hacckel, E.; Corsepilus, H.  
Vicker-Zimmer A.G.  
Brit. Patent 1, 147, 286 Apr. 2, 1969.
22. a) Haarer, E.; Wenner, G.  
Badische Anilin und Soda Fabrik A.G.  
Can Patent 789,040, July 2, 1968.  
b) Sampson, O.A.  
E.I. Du Pont Nemours Co.  
U.S. Patent 3,359,308 Dec. 19, 1967.
23. Halcon International Inc.  
Brit. Patent 956,779/80, Apr 29, 1964.
24. a) Winnick, C.N.  
Halcon International Inc.  
U.S. Patent 3,243,449 March 29, 1966.  
b) Stamicarbon N.V.  
Brit. Patent. 970,450 Sep 23, 1964.  
c) Alagy, J.; et al.  
Hidrocarbon Processing 47 (12), 1968, pg 131.

25. Steeman, J.W.; Kaarsemaker, S.; Hoftyzer, P.J.  
Chem. Engng. Sci. 14, 1961, pg. 139.
26. Berezin, I.V.; Denisov, E.T.; Enmanuel, N.M.  
The oxidation of cyclohexane, pg 266,  
Pergamon 1966.
27. Kollar, J.  
Gulf. Research Dev. Co.  
U.S. Patent 3,231,608, Jan 25, 1966.
28. Tanaka, K.  
Asahi Chemical Ind.  
Japan Kokai 75,116,415, Sep 11, 1975.
29. a) Tanaka, K.  
Hidrocarbon Procesing 53,(11), 1974, pag 114.  
b) Idem.  
Chem. Technol, 4 (9) 1974, pg 555.
30. a) Ref 8, pg 180.  
b) Black, J.F.  
J. Am. Chem. Soc., 100, (2), 1978, pg 527.
31. OnopchemKo, A.; Schultz, J.G.D.  
J. Org. Chem. 38, (21), 1973, pg 3729.
32. Idem.  
J. Org. Chem., 40, (23), 1975, pg 3338.
33. Idem.  
J. Org. Chem., 45, (24), 1980, pg 3716.
34. Ref. 14.; pg. 325.

35. Tanaka, K.  
Asahi Chem. Ind. Co.  
Japan Kokai 75, 118, 982, Sep. 18, 1975.
36. Ref. 10, pg. 19.
37. Ref. 26, pg. 55.
38. Ref. 10, pg. 90.
39. Hobbs, G.C.; Drew E.H.; Vant Hoff, H.D.  
Ind. Engng. Chem. Prod. Res. Dev., 11, (2), 1972, pg. 320.
40. Kamiya, Y.; Beaton, S.; Lafortune A; Ingold, K.U.  
Can. J. Chem. 41, 1963, pg 2020.
41. Oldshue, J.Y.  
Fluid mixing technology, pg. 375.  
McGraw-Hill. New York 1983.
42. a) Mindrup, R.  
J. Chrom. Sci. 16, Sept., 1978, pg 380.  
b) Supelco Inc. Catalog n° 22.  
Belefonte, Pennsylvania 1984.
43. Thompson, B.  
Fundamentals of gas analysis by gas chromatography.  
Varian Associates Inc., Palo Alto. California 1977.
44. Messmer A.E.; Rosie P.M.; Argabright, P.A.  
Anal. Chem. 31, 1959, pg 230.
45. Perkel, A.L.; Freidin, B.G.  
Zh. Prikl. Khim. (J. Appl. Chem. U.R.S.S.), 55, (2), 1982, pg. 395.
46. Kucher, R.V.; Opeida, J.A.; Nechitailo, L.G.; Simonov, M.A.  
Zh. Org. Khim. (J. Org. Chem. U.R.S.S.) 17, (1), 1981, pg. 103.

47. Ref. 13. pg. 53.
48. Nemeneck A.M.; Hendricks C.F.; van Beck H.C.A.  
Ind. Engng. Chem., Prod. Res. Dev., 17, (2), 1978, pg. 133.
49. Chester A.W.; Scott E.J.Y.; Landis. P.S.  
J. of Catal, 46, 1977, pg. 308.
51. Heiba E.J.; Dessan R.M.; Koehl, W.J.  
J. Am. Chem. Soc., 91, 1969, pg 6830.
52. Hendry D.G. y cols.  
J. Org. Chem., 41, (1), 1976, pg 1.
53. Fuyita, Y.  
Teijin Ltd.  
Japan Pat. 7,402,097, 18 Jan 1974.
54. a) Schulz, J.G.D.; Onopchenko, A.  
Gulf Research Dev.  
US. Patent. 4,263.453. 21 Apr. 1981.  
b) Idem.  
U.S. Patent 4,032,569, 28 Jun 1977.
55. Calderbank, P.H.  
Trans. Inst. Chem. Engrs., 37, 1959, pg. 173.
56. Hikita, H.; Asai, S.  
Int. Chem. Engng., 4, (2), 1964, pg 332.
57. Van de Vusse, J.G.  
Chem. Engng. Sci, 16, (1), 1961, pg 21.
58. Allenback, U.; Deckwer, W.D.  
Chem. Engng. Sci., 31, (5), 1976, pg 1210.



59. Sim. M.; Mann. R.  
Chem. Engng Sci. 30, (5), 1975, pg 1215.
60. Flores-Fernandez, G.; Mann, R.  
Chem. Engng Sci. 33 (4), 1978, pg 1545.
61. Ref. 10, pg 23.
62. Astarita, G.  
Mass Transfer with chemical reaction.  
Elsevier Pub. Co. 1967.
63. Sawada, K.; Tanaka, M.  
J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 1973, pg 2455.
64. Alymova L.N.; Lebedeva, N.D.; Korf, D.M.  
Zh. Prikl. Khim. 43, 1970, pg 1833.
65. Praunsnitz, J.M.; O'connell, J.P.  
Ind. Engng. Chem., Fund. 3, (4), 1964, pg. 347.
66. Lemcoff, N.O.  
J. Catal. 46, 1977, pg. 356.
67. Hildebrand, J.H.; Praunsnitz, J.M.; Scott, R.L.  
"Regular and related solutions".  
Van Nostrand, Reinhold 1970.
68. Sorribes Bayo, E.  
Trabajo de Licenciatura 1984.  
Fac. Ciencias Quim. Univ. Comp. Madrid.
69. Sheldon, R.A.; Kochi, J.K.  
Oxid. Comb. Rev. Vol. 5, 1973, pg 135.
70. Ref. 26, pg. 58.

71. Comunicación privada.
72. Richter, E.; Hofman, H.  
Int. Chem. Engng 16 (1), 1967, pg. 132.
73. Lande, S.S.; Kochi J.K.  
J. Am. Chem. Soc. 90, (19), 1968, pg. 5196.
74. Tinker, H.B.  
J. Catal. 19, 1970. pg 237.
75. Serguchev, Yu. A.; Beletskaya, I.P.  
Russ. Chem. Rev. 49, (12), 1980, pg. 1119.
76. Shchennikova, M.K.; Chuev. I.I.; Shushunov V.A.; Avakunov, G.A.  
Kinet.Katal. 9, (5), 1968, pg 1026.
77. Walling, Ch.  
J. Am. Chem. Soc. 91, (27), 1969, pg. 7590.
78. Kawai, R.; Kamiya Y.  
J. Chem. Soc. Japan. Vol. 8, 1973, pg. 1533.
79. Ref. 26, pg. 83.
80. Klimova, N.V.; Joffe I.I.  
Int. Chem. Engng 9, (1), 1969, pg. 92.
81. Semenchenko, A.E.; Solyanikov, B.M.; Denisov, E.T.  
Zh. Fiz. Khim 47, (5), 1973, pg. 1148.
82. Enmanuel N.M. "Chemical and Biological Kinetics"  
Russ, Chem. Rev. 50, 1981, Pg. 1721-1809.
83. Matienko, L.I.; Skibida I.P.; Maizus, Z.K.  
Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim, 1975, pg. 1322.

84. Denisov. E.T.  
Russ. Chem. Rev. 39, (1), 1970, pg. 31-46.
85. Enmanuel N.M.; Zaikov. G.E.; Maizus Z.K.  
Oxidation of organic compounds: Medium Effects on radical reactions.  
Pergamon Press, Oxford 1984.
86. Hiatt, R.  
Organic Peroxides. Vol II, pg 3-127.  
Ed. Swern, D.  
Wiley-Interscience, New York 1971.
87. Hiatt, R.; Mill, T.; Mayo, F.R.  
J. Org. Chem. 33, (4), 1968, pg. 1416.
88. Hiatt, R.; Mill, T.; Irwin, K.C.; Castleman, J.K.  
J. Org. Chem. 33, (4), 1968, pg. 1421.
89. Hiatt, R.; Irwin, K.C.; Gould, C.W.  
J. Org. Chem. 33, (4), 1968, pg. 1430.
90. Hiatt, R.; Irwin, K.C.  
J. Org. Chem. 33, (4), 1968, pg. 1436.
91. Ref. 10, pg 71-86.
92. Ref. 26, pg 122.
93. Semenchenko, A.E.; Solyanikov, V. M.; Denisov, E.T.  
Neftekhimiya 11, (4), 1971, pg. 552.  
C.A. 75:129144.
94. Idem.  
Neftekhimiya 10, (6), 1970, pg. 864.  
C.a. 74: 87132.

95. Black, J.F.  
J. Am. Chem. Soc., 100, (2), 1978, pg. 527.
96. Scott, E.J.Y.  
J. Phy. Chem., 74, (6), 1970, pg. 1174.
97. Hendriks C.F.; Van Beeck, H.C.A.; Heertjes P.M.  
Ind. Engng. Chem., Prod. Res. Dev., 18, (1), 1979, pg. 38.
98. Ref. 11, pg 23-69.
99. Parlant, C.; Seree de la Roch, I.; Balancenon, J.C.  
Bull. Soc. Chim. France 11, 1963, pg. 2452.
100. a) Zhavnerko K.A.  
The liquid phase oxidations of cyclohexanol initiated by hydrogen peroxide.  
Summary of candidates thesis, Minsk 1969.  
b) Aleksandrov, A.L.; Denisov E.T.  
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim 10, 1966, pg 1737.  
c) Kharitonov V.V.  
Zh. Fiz. Khim. 40 (11), 1966, pg. 2699.  
C.A. 56: 85235.
101. Semenchenko A.E.; Solynikov, V.N.; Denisov, E.T.  
Kinet Katal. 13, (5), 1972, pg. 1153.  
C.A. 78: 42530.
102. Aleksandrov, A.L.; Denisov, E.T.  
Izv. Akad. nauk. SSSR. Ser. Khim. 13, 1969, pg. 1652.  
C.A. 66: 28183.
103. Hoare, D.G.; Waters, W.A.  
J. Chem. Soc. 56, 1962, pg. 965.
104. Wells, G.F.; Barnes, C.; Davies, G.  
Trans. Far. Soc. 64, 1968, pg. 3069.

105. Aleksandrov, A.L.; Solov'ev, G.I.; Denisov, E.T.  
Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim. 7, 1972, pg. 1527.  
Ca. 77: 139202.
106. Ref. 13, pg 35.
107. a) Antonovskii, V.L.; Terente'v V.A.  
Zh. Fiz. Khim. 39, 1965 pg 621, pg 2901.  
b) Idem.  
Zh. Fiz. Khim. 40, 1966, pg 19.
108. Denisov, E.T.; Kharitonov, V.V.; Raspopova E.N.  
Kinet. Katal. 5, 1964, pg. 981.
109. Agabekov, V.E.; Denisov, E.T.; Mitskevich, N.I.  
Neftekhimiya 13, (6), 1973, pg. 845.  
C.A. 80: 81744.
- 109 bis. Karnojitzky V.  
Oxidation of Ketones by oxygen molecular.  
Usp. Khim. (Russ. Chem. Rev) 50, (9), 1981, pg. 888-899.
110. Aleksandrov, A.L.; Denisov, E.T.  
Kinet. Katal. 10, 1969, pg. 904.
111. Denisov, E.T.; Denisiva, L.N.  
Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim. 10, 1963, pg. 173.
112. Ref. 11, pg 99.
113. Litter, J.S.  
J. Chem. Soc. 56, 1962, pg. 832.
114. Nagori, R.R.; Mehrota R.N.  
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2, 1981, pg. 581.

115. Kamiya, Y.  
Kogyo Kagaku. Zasshi 74, (9), 1971, pg 1811.  
CA. 76: 13529.
116. Kanaiya, Y.; Kotake, M.  
Bull. Chem. Soc. Japan. 46, (9), 1973, pg 2780.
117. Mehrota, R.N.  
Indiam. J. Chem. 22 A, (2), 1983, pg 169.
118. Berezin, I.V.; Sinochkhina, L.; Dzantiev. B G ; Kazanskaya, N.F.  
Zh. Fiz. Khim. 31, 1957, pg 554.
119. Freidin, B.G.; Perkel, A.L.  
Zh. Prikl. Khim. (J. Appl. Chem. URSS), 53, (7), 1980, pg 1611.
120. Pritzkow, A.  
Chem. Beri. 87, 1954, pg. 1668.
121. Denisov, E.T.; Denisova, L.N.  
IZV. Akad Nauk. SSSR, Ser. Khim. 6, 1964, pg. 1108.
122. Agabekov, V.E.; Mitskevich, N.I.; Korsak, J.J.  
Neftekhimiya 13, (5), 1973, pg. 688.
123. Kamath, S.S.; Chandalia S.B.  
J. Appl. Chem. Biotech. 23, 1973, pg 469.
124. Rao, D.G.; Raghunattan, T.S.  
J. Chem. Tech. Biotech. 34 A, 1984, pg. 381.
125. Druliner, J.D.  
J. Org. Chem. 43, (10), 1978, pg. 2069.

126. Lande, S.S.; Kochi, J.K.  
J. Am. Chem. Soc. 90, (19), 1968, pg 5196.
127. Fish, A.  
Rearrangement and cyclization of organic peroxi radicals.  
Organic Peroxides, Ed. Swern Vol. II, pg 142-194.  
Wiley-Interscience, New York 1972.
128. Sawaki, Y.; Ogata, Y.  
J. Org. Chem. 41, (13), 1976, pg. 2340.
129. Koshel, G.N.  
Neftekhimiya 14, (2), 1974, pg 263.  
C.A. 81: 24740.
130. Enmanuel N.M.; Zaikov G.E.; Maizus, Z.K.  
Oxidation of organic compounds: Medium effects in radical reactions.  
Pergamon Press, Oxford 1984.
131. Denisov, E.T.  
Interactions, between atoms and radicals in the liquid phase.  
Uspekhi Khimii (Russ. Chem. Rev.), 39, (1), 1970, pg 31-46.
132. Ref. 26, pg 138.
133. Ref. 11, pg 77.
134. a) Kochi J.K. y col.  
J. Am. Chem. Soc. 90, (19), 1968, pg 5196.  
b) Serguchev, Yu. A.; Beletskaya J.P.  
Oxidative decarboxylation of carboxylic acids.  
Usp. Khim. (Russ. Chem. Rev.), 49, 1980, pg 2257-85.
135. Enmanuel N.M.  
The problems of selectivity of chemical reactions.  
Usp. Khim. (Russ. Chem. Rev.), 47, 1978, pg 1329-96.

- 136. Ref. 13, pg 137.
- 137. Ref. 11, pg. 85.
- 138. Ref. 26, pg.138.
- 139. a) Ref. 26, pg. 148.  
b) Kucher, R.V.; Opeida I.A.  
Kinet. Katal. 22, (2), 1981, pg 332.
- 140. Denisov, E.T.  
Redox reactions of atoms and radicals with ions in solution.  
Usp. Khim. (Russ. Chem. Rev.), 40, (1), 1971, pg 24-33.
- 141. Denisov, E.T.  
Liquid-phase reaction rate constants.  
IFI/Plenum. New York 1974.
- 142. Shushunova, A.  
Metody Anal. Kontrolya. Proizvod Khim.Promsti. Vol. 9, 1977,  
pg 6-9.
- 143. Kotani, Masaiko.  
Bunsenki Kagaku, 25, (12), 1976, pg 863-66.
- 144. Kiricehnko, G.S.  
Zh. Anal. Khim. 35, (4), 1980, pg 758-61.
- 145. Idem  
Zh Anal. Khim. 35, (9), 1980, pg 1799-1802.
- 146. Worstell, J.H.  
J. Liq. Chrom. 4, (3), 1981, pg 539-47.
- 147. Cornish, N.A.  
J. Chrom.Sci. 19, (2), 1981, pg 85-87.



- 148. Oliverg, Vigh.  
J. Pharm. Sci. 67, (7), 1978, pg. 1035.
- 149. Funk, Max.  
Anal. Chem. 52, (4), 1980, pg. 771-3.
- 150. Van Tilborg  
J. Chrom. 115, 1975, pg. 616.
- 151. Levitanaite, R.  
Zh. Prikl. Khim. 43, (1), 1970, pg. 115.



## APENDICE 1

Resultados experimentales.

TABLA 18.- Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
78	9.43	2.796	12.92
128	9.76	2.700	15.96
181	10.22	2.049	36.21
261	9.57	1.237	61.49
340	9.13	0.697	78.30
403	8.75	0.429	86.65
451	9.12	0.320	90.03
501	8.44	0.259	91.93

Condiciones:  $[C_x]_0 = 3.213 \text{ M}$

$[AcOH]_0 = 10.58 \text{ M}$

$[Cat] = 0.147 \text{ M}$

Temperatura 90 °C

r.p.m. 1500

TABLA 19.- Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
93	10,83	2,923	9,03
130	10,67	2,771	13,74
180	10,32	2,247	30,05
283	10,51	1,052	67,24
303	10,35	0,938	70,80
399	10,17	0,484	84,92
460	9,86	0,341	89,40

Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.213 \text{ M}$

$[AcOH]_0 = 10,58 \text{ M}$

$[Cat] = 0,147 \text{ M}$

Temperatura 90 °C

r.p.m. 1500

TABLA 20.-Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
60	11.12	2.900	9,77
120	10.39	2.409	25,01
181	10.20	1.651	48,61
243	10.75	1.069	66.72
304	10.66	0.662	79,40
362	10.15	0.394	87,73

Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.213 \text{ M}$

$[AcOH]_0 = 10.584 \text{ M}$

$[Cat] = 0,147 \text{ M}$

Temperatura  $90^\circ \text{C}$

r.p.m. 1.500

No isoterma.

TABLA 21.- Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
76	10,32	3.092	7.38
100	11,07	2.624	21.39
148	10,26	1.620	51.48
175	10,51	1.970	40.98
250	10,34	0.917	72.54
344	10,07	0.487	85.41
450	9,87	0.350	89.51

Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.213 \text{ M}$

$[AcOH]_0 = 10,58 \text{ M}$

$[Cat] = 0,147 \text{ M}$

Temperatura 90 °C

r.p.m. 1500

No isoterma.

TABLA 22.- Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
78	10.95	2.738	15.07
123	10.38	2.145	33.47
182	10.76	1.528	52.59
253	11.25	0.686	78.72
307	10.94	0.419	87.00
360	10.52	0.301	90.66

Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.224 \text{ mol l}^{-1}$

$[AcOH]_0 = 10.87 \text{ mol.l}^{-1}$

$[Cat] = 0.0781 \text{ mol.l}^{-1}$

Temperatura 90 °C

r.p.m. 1.500



TABLA 23.- Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
102	10,65	3.027	9.98
142	11,26	2.780	17.42
180	10,51	2.54	24.5
239	10,45	1.68	50.05
358	10,68	0.732	78.23
424	10,31	0.547	83.24

Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.22 \text{ M}$

$[AcOH]_0 = 10,87 \text{ M}$

$[Cat] = 0,078 \text{ M}$

Temperatura = 90 °C

r.p.m. = 1500

TABLA 24.-Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
87	9.92	2.96	11.0
260	10.28	2.75	14.26
360	10.45	2.80	12.87
435	11.67	1.73	46.26
607	10.69	2.287	28.81
713	10.58	1.921	40.21
831	10.59	1.28	60.13
940	20.44	0.974	69.69
1048	10,65	0.684	78.70

Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.213 \text{ mol/l}$

$[AcOH]_0 = 40.87 \text{ mol/l}$

$[Cat] = 0.0148 \text{ mol/l}$

Temperatura 90 °C

r.p.m. 1500

TABLA 25.- Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
60	12.35	2.244	5.55
120	12.74	1.537	35.31
180	12.60	1.000	57.91
240	12.23	0,562	76.35
300	12.00	0.322	86.45
405	11.75	0.189	92.03

Condiciones:  $[Cx]_0 = 2.376 \text{ M}$

$[AcOH]_0 = 12.132 \text{ M}$

$[Cat] = 0.120 \text{ M}$

Temperatura 90 °C

r.p.m. 1.500

TABLA 26.- Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
60	13,29	1,590	15,26
125	13,14	1,550	17,42
203	12,68	0,846	54,93
250	13,62	0,449	76,09
305	13,41	0,239	87,25
364	12,35	0,120	93,58

Condiciones:  $[Cx]_0 = 1,877 \text{ M}$

$[AcOH]_0 = 13,07 \text{ M}$

$[Cat] = 0,153 \text{ M}$

Temperatura 90 °C

r.p.m. 1500

TABLA 27.-Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
103	13.09	1.595	15.03
121	13,30	1.011	46.16
171	12,85	1.042	44.51
215	13,01	0.724	61.45
321	12,92	0.290	85.10
419	12,86	0.0798	95.75

Condiciones:  $[Cx]_0 = 1.882 \text{ M}$

$[AcOH]_0 = 13,103 \text{ M}$

$[Cat] = 0.147 \text{ M}$

Temperatura 90 °C

r.p.m. 1500

TABLA 28.- Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
48	5.92	4.730	18.86
72	5.37	4.647	20.28
97	5.31	4.269	26.77
130	5.56	4.009	31.25
163	5.48	3.402	41.65
201	5.62	3.514	39.71

Condiciones:  $[Cx]_0 = 5.83 \text{ M}$

$[AcOH]_0 = 5.85 \text{ M}$

$[Cat] = 0.07 \text{ M}$

Temperatura = 95°C

r.p.m. 1500

TABLA 29.- Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
82	11.0	2.59	22.4
125	11.4	2.18	34.6
180	11.2	1.41	61.9
275	10.9	0.619	81.4
320	9.96	0.392	88.3
359	10.2	0.394	88.2
433	9.67	0.255	92.3
503	9.80	0.197	94.1

Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.23 \text{ M}$

$[AcOH]_0 = 10,6 \text{ M}$

$[Cat] = 0,147 \text{ M}$

Temperatura  $95^\circ \text{C}$

r.p.m. 1.500

$t_{ind.} = 86 \text{ min}$

$Q_s = 1,37 \text{ l/min.}$

TABLA 30.- Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético mol/l	Ciclohexano mol/l	
107	11.32	2.502	25.13
130	11.54	2.078	37.81
159	10.87	2.071	38.04
200	10.62	1.240	62.89
240	10.73	0.812	75.69
285	10.60	0.536	83.97
326	10.80	0.531	84.10

Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.342 \text{ mol/l}$

$[AcOH]_0 = 11.00 \text{ mol/l}$

$[Cat] = 0,147 \text{ mol/l}$

Temperatura  $95^\circ\text{C}$

r.p.m. 1500

$Q_s = 1,894 \text{ l/min.}$



TABLA 31.-Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
68	12.8	1.97	41.7
93	11.5	2.64	21.6
118	11.3	2.27	32.5
142	10.9	1.93	42.8
171	11.0	1.57	53.5
209	10.5	0.960	71.5
283	10.2	0.591	82.5
324	9.89	0.404	88.0
372	10.3	0.327	90.3
409	9.08	0.349	89.7

Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.23 \text{ mol/l}$   
 $[AcOH]_0 = 10.80 \text{ mol/l}$   
 $[Cat] = 0,073 \text{ mol/l}$   
Temperatura  $95^\circ\text{C}$   
r.p.m. 1500

TABLA 32.- Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
65	10.7	2.99	12.8
87	11.3	2.65	22.9
110	11.0	2.55	25.6
134	10.7	2.11	38.6
184	10.5	1.59	53.8
215	10.2	1.25	63.4
255	10.0	1.09	68.3
305	9.69	0.740	78.4
355	9.87	0.640	81.4
400	9.96	0.572	83.3

Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.23 \text{ mol/l}$

$[AcOH]_0 = 10.81 \text{ mol/l}$

$[Cat] = 0.035 \text{ mol/l}$

Temperatura 95 °C

r.p.m. 1500

$t_i = 52 \text{ min}$

TABLA 33.- Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
78	13.9	1.07	44.5
110	15.7	----	----
134	13.6	0.773	60.1
159	13.8	0.504	74.0
190	----	0.631	67.4
230	12.6	0.335	82.7
273	12.3	0.193	90.0
302	12.5	0.096	95.0
335	12.6	0.0883	95.4
370	12.6	0.0589	97.0

Condiciones:  $[Cx]_0 = 1,88 \text{ M}$

$[AcOH]_0 = 13,10 \text{ M}$

$[Cat] = 0,147 \text{ M}$

Temperatura  $95^\circ \text{C}$

r.p.m. 1.500

$t_{ind} = 90 \text{ min.}$

TABLA 34.- Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
77	13.9	0.78	59.0
93	15.1	0.774	59.4
117	13.9	1.07	43.9
141	13.7	0.838	56.0
172	----	0.632	66.8
204	11.0	0.280	85.3
262	12.2	0.231	87.8
306	12.1	0.107	94.4
347	12.2	0.116	93.9
389	11.9	0.085	95.5

Condiciones:  $[Cx]_0 = 1.88 \text{ mol/l}$

$[AcOH]_0 = 13.28 \text{ mol/l}$

$[Cat] = 0.07 \text{ mol/l}$

Temperatura 95 °C

r.p.m. 1.500

$t_{ind.} = 75 \text{ min}$

TABLA 35.- Evolución concentración de ciclohexano y ácido acético en función del tiempo.

TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION %
	Ac. Acético	Ciclohexano	
56	14.5	1.26	33.6
108	14.4	1.54	19.3
132	13.5	1.27	33.2
165	13.5	1.01	47.0
213	13.5	0.697	63.4
280	13.6	0.397	79.1
340	12.5	0.221	88.4
404	11.8	0.129	93.2
436	12.5	0.120	93.7
489	12.7	0.0959	95.0

Condiciones:  $[Cx]_0 = 1.88 \text{ mol/l}$

$[AcOH]_0 = 13.40 \text{ mol/l}$

$[Cat] = 0.035 \text{ mol/l}$

Temperatura = 95 °C

r.p.m. 1500

TABLA 36.- Análisis del contenido en Co(III) del catalizador expresado en concentración y porcentaje molar.

TIEMPO min	[Co(III)] $\lambda=600$ mol/l	[Co(III)] $\lambda=652$ mol/l	% Co(III) $\lambda=600$ % molar	% Co(III) $\lambda=652$ % molar
82	0.0701	0.0781	41.72	53.12
102	0.0642	0.0716	43.66	48.68
125	0.0630	0.0699	42.86	47.53
150	0.0643	0.0716	43.72	48.68
180	0.0614	0.0684	41.74	46.54
218	0.0600	0.0664	40.82	45.20
275	0.0603	0.0675	41.05	45.94
320	0.0597	0.0659	40.58	44.81
359	0.0588	0.0660	40.01	44.87
398	0.0558	0.0621	37.94	42.26
433	0.0529	0.0589	35.95	40.09
480	0.0496	0.0549	33.74	37.38
503	0.0507	0.0568	34.49	38.66

Condiciones :  $[C]_0 = 3.23$  mol/l

$[Cat]_0 = 0.147$  mol/l

T = 95°C

TABLA 37.- Análisis del contenido en Co(III) del catalizador expresado en concentración y porcentaje molar.

TIEMPO min	[Co(III)] $\lambda=600$ mol/l	[Co(III)] $\lambda=652$ mol/l	% Co(III) $\lambda=600$ % molar	% Co(III) $\lambda=652$ % molar
68	0.0370	0.0398	52.86	56.90
93	0.0342	0.0377	48.86	53.87
118	0.0272	0.0290	38.88	40.01
142	0.0305	0.0336	43.63	48.04
171	0.0316	0.0338	45.15	48.30
209	0.0304	0.0331	43.43	47.34
247	0.0344	0.0355	49.13	50.76
283	0.0324	0.0355	46.31	50.65
324	0.0264	0.0281	37.68	40.13
372	0.0331	0.0364	47.31	51.96
409	0.0211	0.0228	30.10	32.53
467	0.0233	0.0257	33.27	36.78

Condiciones :  $[Co]_0 = 3.22$  mol/l  
 $[Cat]_0 = 0.07$  mol/l  
 $T = 95^\circ C$

TABLA 38.- Análisis del contenido en Co(III) del catalizador expresado en concentración y porcentaje molar.

TIEMPO min	[Co(III)] $\lambda=600$ mol/l	[Co(III)] $\lambda=652$ mol/l	% Co(III) $\lambda=600$ % molar	% Co(III) $\lambda=652$ % molar
65	0.0207	0.0206	09.08	58.96
87	0.0219	0.0241	62.51	68.94
110	0.0229	0.0240	65.46	68.47
134	0.0216	0.0235	61.74	67.03
160	0.0203	0.0205	58.12	58.53
184	0.0203	0.0216	57.93	61.76
215	0.0211	0.0216	60.35	61.83
255	0.0191	0.0206	54.59	58.85
305	0.0187	0.0189	53.51	54.00
355	0.0162	0.0174	46.42	49.85
400	0.0139	0.0145	39.69	41.40
452	0.0107	0.0113	30.44	32.31
493	0.0099	0.0106	28.20	30.20

Condiciones :  $[Co]_0 = 3.23$  mol/l

$[Cat]_0 = 0.035$  mol/l

T = 95°C



TABLA 39.- Análisis del contenido en Co(III) del catalizador expresado en concentración y porcentaje molar.

TIEMPO min	[Co(III)] $\lambda=600$ mol/l	[Co(III)] $\lambda=652$ mol/l	% Co(III) $\lambda=600$ % molar	% Co(III) $\lambda=652$ % molar
76	0.0896	0.1030	60.95	70.10
110	0.0833	0.0942	56.65	64.07
134	0.0723	0.0782	49.18	53.22
199	0.0684	0.0754	46.54	51.27
190	0.0641	0.0713	43.62	48.52
230	0.0628	0.0692	42.73	47.05
273	0.0609	0.0684	41.45	46.56
302	0.0616	0.0685	41.88	46.58
335	0.0584	0.0664	40.41	45.14
370	0.0584	0.0656	39.72	44.30
399	0.0675	0.0757	45.93	51.47
435	0.0558	0.0627	37.97	42.64
469	0.0569	0.0637	38.73	43.35

Condiciones :  $[C]_0 = 1.88 \text{ mol/l}$   
 $[Cat]_0 = 0.147 \text{ mol/l}$   
 $T = 95^\circ\text{C}$

TABLA 40.- Análisis del contenido en Co(III) del catalizador expresado en concentración y porcentaje molar.

TIEMPO min	[Co(III)] $\lambda=600$ mol/l	[Co(III)] $\lambda=652$ mol/l	% Co(III) $\lambda=600$ % molar	% Co(III) $\lambda=652$ % molar
77	0.0369	0.0411	52.76	58.73
99	0.0421	0.0444	60.12	63.40
117	0.0377	0.0417	53.81	59.62
141	0.0399	0.0423	56.97	60.46
172	0.0393	0.0434	56.15	62.00
204	0.0384	0.0403	54.93	57.51
262	0.0335	0.0372	47.91	53.09
306	0.0318	0.0346	45.48	49.41
347	0.0304	0.0337	43.43	48.15
389	0.0265	0.0296	37.92	42.34
430	0.0254	0.0282	36.23	40.23
480	0.0266	0.093	38.00	41.92

Condiciones :  $[Cr]_0 = 1.88$  mol/l  
 $[Cat]_0 = 0.07$  mol/l  
 $T = 95^\circ C$

TABLA 41.- Análisis del contenido en Co(III) del catalizador expresado en concentración y porcentaje molar.

TIEMPO min	[Co(III)] $\lambda=600$ mol/l	[Co(III)] $\lambda=652$ mol/l	% Co(III) $\lambda=600$ % molar	% Co(III) $\lambda=652$ % molar
56	0.0132	0.0140	37.69	39.92
81	0.0220	0.0216	62.93	70.31
108	0.0276	0.0280	78.05	79.98
132	0.0236	0.0259	67.45	73.94
165	0.0220	0.0277	62.79	64.80
186	0.0206	0.0224	58.98	63.98
213	0.0212	0.0217	60.50	62.00
280	0.0191	0.0207	54.61	59.03
316	0.0192	0.0202	54.97	57.73
340	0.0187	0.0206	53.53	58.93
371	0.0163	0.0174	46.55	49.68
404	0.0152	0.0169	43.57	48.42
436	0.0142	0.0155	40.44	44.31

Condiciones :  $[Co]_0 = 1.88$  mol/l

$[Cat]_0 = 0.035$  mol/l

T = 95°C

TABLA 42.- Evolución de concentración de los ácidos dicarboxílicos y ácido acético con el tiempo.

TIEMPO min	ADIPICO mol/l	GLUTARICO mol/l	SUCCINICO mol/l	ACETICO mol/l
102	0.168	0.002	--	11.30
125	0.263	0.063	--	9.84
150	0.475	0.109	0.0453	11.30
180	0.641	0.233	0.0631	12.80
275	0.973	0.240	0.0881	9.31
359	1.150	0.385	0.0911	9.63
433	1.210	0.404	0.1240	9.04
503	1.260	0.387	0.1150	9.95

Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.23 \text{ M}$

$[Catalizador]_0 = 0.147 \text{ M}$

Temperatura =  $95^\circ\text{C}$

$t_{ind} = 86 \text{ min}$

TABLA 43.- Evolución de concentración de los ácidos dicarboxílicos y ácido acético con el tiempo.

TIEMPO min	ADIPICO mol/l	GLUTARICO mol/l	SUCCINICO mol/l	ACETICO mol/l
68	0.163	0.0594	--	10.5
93	0.169	0.0407	0.00135	10.2
118	0.272	0.143	0.0132	10.3
142	0.441	0.136	0.0703	11.1
171	0.513	0.128	0.0217	9.53
209	0.697	0.170	0.0336	9.34
247	0.988	0.237	0.0884	10.6
283	1.000	0.288	0.102	10.5
324	1.100	0.274	0.101	10.4
372	1.190	0.294	0.118	9.99
409	1.110	0.366	0.107	9.38
467	1.140	0.284	0.0893	9.71

Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.22 \text{ M}$

$[\text{Catalizador}]_0 = 0.07 \text{ M}$

Temperatura = 95°C

$t_{\text{ind}} = 60 \text{ min.}$

TABLA 44.- Evolución de concentración de los ácidos dicarboxílicos y ácido acético con el tiempo.

TIEMPO min	ADIPICO mol/l	GLUTARICO mol/l	SUCCINICO mol/l	ACETICO mol/l
65	0.034	0	--	10.6
110	0.206	0.0726	--	10.2
134	0.351	0.0954	--	10.3
160	0.465	0.104	--	9.99
184	0.591	0.137	0.0395	9.77
215	0.748	0.147	0.0745	9.60
305	0.921	0.179	0.0750	9.44
355	1.020	0.186	0.0916	9.95
400	1.010	0.196	0.0897	9.27
452	0.946	0.209	0.0931	8.11
493	0.955	0.220	0.0807	7.94

Condiciones:  $[Cx]_0 = 3.23 \text{ M}$

$[\text{Catalizador}]_0 = 0.035 \text{ M}$

Temperatura =  $95^\circ\text{C}$

$t_{\text{ind}} = 52 \text{ min.}$

TABLA 45.- Evolución de concentración de los ácidos dicarboxílicos y ácido acético con el tiempo.

TIEMPO min	ADIPICO mol/l	GLUTARICO mol/l	SUCCINICO mol/l	ACETICO mol/l
110	0.0378	-	-	-
134	0.2010	0.166	-	-
159	0.3210	0.224	-	-
190	0.4660	0.251	0.0095	-
230	0.706	0.330	0.0322	-
300	0.732	0.412	0.0468	10.6
370	0.805	0.474	0.0380	11.4
435	0.782	0.516	0.0427	10.9
469	0.778	0.501	0.0631	10.9

Condiciones:  $[Cx]_0 = 1.88 \text{ M}$

$[Catalizador]_0 = 0.147 \text{ M}$

Temperatura = 95°C

$t_{ind} = 90 \text{ min.}$

TABLA 46.- Evolución de concentración de los ácidos dicarboxílicos y ácido acético con el tiempo.

TIEMPO min	ADIPICO mol/l	GLUTARICO mol/l	SUCCINICO mol/l	ACETICO mol/l
77	0.0145	0.0038	--	13.6
93	0.0544	0.0086	--	15.1
117	0.1720	0.127	0.0043	14.1
141	0.2940	0.196	0.0082	11.7
172	0.4940	0.265	0.0398	12.0
204	0.556	0.314	0.0457	11.5
262	0.724	0.367	0.0802	11.7
306	0.782	0.303	0.0961	11.6
347	0.841	0.459	0.106	11.9
430	0.794	0.425	0.0908	11.6
480	0.786	0.392	0.0813	12.0

Condiciones:  $[C_x]_0 = 1.88 \text{ M}$

$[Catalizador]_0 = 0.07 \text{ M}$

Temperatura =  $75^\circ\text{C}$

$t_{ind} = 80 \text{ min.}$



TABLA 47.- Evolución de concentración de los ácidos dicarboxílicos y ácido acético con el tiempo.

TIEMPO min	ADIPICO mol/l	GLUTARICO mol/l	SUCCINICO mol/l	ACETICO mol/l
56	0.0037	-	-	15.3
81	0.0071	-	-	14.8
108	0.0669	0.0179	0.0034	12.2
132	0.1380	0.0567	0.0082	13.7
165	0.2580	0.0616	0.0307	12.9
186	0.3290	0.0523	0.0382	11.9
213	0.4440	0.202	0.0570	12.4
316	0.6310	0.296	0.0867	11.8
371	0.5010	0.268	0.0675	12.3
404	0.6780	0.317	0.0792	12.1
436	0.8050	0.273	0.0886	12.6
489	0.7550	0.336	0.113	12.5

Condiciones:  $[Cx]_0 = 1.88 \text{ M}$   
 $[\text{Catalizador}]_0 = 0.035 \text{ M}$   
Temperatura =  $95^\circ\text{C}$   
 $t_{\text{ind}} = 70 \text{ min.}$

Tiempo min.	COMPOSICION MOLAR		
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
2	17.39	82.61	-
9	20.40	79.60	-
18	21.03	78.97	-
24	20.59	70.41	-
32	21.24	78.75	-
39	21.22	78.78	-
47	21.16	78.84	-
53	21.09	78.91	-
61	21.15	78.85	-
69	21.03	78.97	-
79	21.03	78.97	-
84	20.96	79.04	-
103	19.79	80.10	0.11
109	19.71	80.20	0.09
116	18.77	81.06	0.16
124	16.81	82.84	0.35
134	15.78	83.63	0.60
141	14.94	84.26	0.80
151	14.02	84.95	1.03
159	13.44	85.32	1.24
168	12.59	86.01	1.40
175	12.22	86.21	1.57
182	10.96	87.24	1.80
195	11.26	86.84	1.91
202	10.54	87.29	2.17
216	10.79	86.87	2.34
226	10.20	87.28	2.52
235	10.34	86.93	2.72
252	10.37	86.84	2.78
262	10.09	87.12	2.79
268	10.27	86.79	2.94
281	11.13	86.01	2.86
293	10.98	86.19	2.83
303	11.95	85.23	2.82
310	12.45	84.82	2.73
327	12.87	84.53	2.60
336	13.29	84.23	2.48
344	13.95	83.57	2.48
357	14.34	83.33	2.33
383	15.69	82.29	2.03
396	15.79	82.23	1.97
403	16.63	81.59	1.78
418	16.80	81.61	1.59
431	17.12	81.41	1.47
445	17.74	80.98	1.28
452	18.07	80.64	1.28
465	18.27	80.66	1.07
481	18.52	80.52	0.96
495	19.01	80.15	0.83
510	18.95	80.32	0.73
523	19.51	79.85	0.63
530	19.42	79.97	0.61
537	19.52	79.89	0.59

TABLA 48.- Evolución con el tiempo, de la composición de la fase

gaseosa de salida del reactor.

Condiciones: [Cx]<sub>0</sub> = 3.22 M; [Cat]<sub>0</sub> = 0.147M; [MEX]<sub>0</sub> = 0.293 M;

T = 90 °C; Q<sub>g</sub> = 1.22 l/min.

Tiempo min.	COMPOSICION MOLAR		
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
18	20.49	79.51	-
36	21.01	79.99	-
41	21.18	78.82	-
63	20.91	79.09	-
68	20.98	79.02	-
73	21.13	78.87	-
80	21.02	78.98	-
84	20.97	79.03	-
93	20.87	79.13	-
100	20.82	79.18	-
107	19.71	80.25	0.04
113	20.74	79.63	0.07
119	19.91	79.99	0.11
126	18.19	81.60	0.21
132	16.85	82.74	0.41
139	16.34	82.57	0.55
145	16.08	83.21	0.71
152	15.16	83.97	0.87
158	14.45	84.42	1.03
164	14.21	84.62	1.16
171	12.77	85.84	1.39
178	12.08	86.35	1.57
184	12.47	85.84	1.69
196	10.70	87.27	2.03
203	10.47	87.37	2.16
211	10.51	87.20	2.29
218	10.67	86.96	2.37
226	10.50	87.04	2.47
233	10.10	87.34	2.56
241	10.00	87.36	2.64
273	10.72	86.43	2.85
280	10.72	86.44	2.86
288	10.58	86.49	2.93
295	10.93	86.17	2.90
302	11.73	85.38	2.88
309	12.61	84.67	2.72
322	12.76	84.62	2.63
330	13.40	84.06	2.55
345	13.62	83.94	2.44
351	14.52	83.16	2.32
359	14.40	83.39	2.21
366	15.36	82.57	2.08
374	15.42	82.60	1.98
381	16.04	82.03	1.93
389	16.16	82.02	1.82
396	16.63	81.62	1.75
403	16.88	81.79	1.33
413	17.24	81.22	1.54
424	17.72	80.87	1.41
483	17.74	80.95	1.31

TABLA 49 .- Evolución con el tiempo, de la composición de la fase gaseosa de salida del reactor.  
 Condiciones: [Cx]<sub>0</sub> = 1,213M; [Cat]<sub>0</sub> = 0,147M; [MEX]<sub>0</sub> = 0,299 M;  
 T = 30 °C; Q<sub>g</sub> = 1,22 l/min.

Tiempo min.	COMPOSICION MOLAR		
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
15	20.80	79.20	-
20	20.94	79.05	-
30	20.95	79.04	-
37	21.16	78.84	-
47	21.16	78.84	-
58	20.95	79.04	-
67	20.89	79.11	-
73	20.67	79.33	-
81	20.56	79.44	-
95	20.53	79.43	0.04
100	19.86	80.03	0.11
107	17.93	81.82	0.25
113	16.09	83.40	0.50
120	15.44	83.93	0.63
125	14.54	84.59	0.87
142	11.79	86.50	1.71
175	8.57	88.66	2.77
180	8.76	88.39	2.85
187	13.08	84.64	2.28
200	9.70	87.58	2.72
210	9.38	87.55	3.07
218	9.11	87.67	3.23
225	8.96	87.68	3.37
248	14.50	82.53	2.97
255	14.32	83.02	2.66
266	13.96	83.53	2.51
274	14.43	83.35	2.22
288	14.14	83.56	2.30
295	14.89	82.87	2.24
300	15.09	82.76	2.16
307	15.00	82.82	2.17
320	15.76	82.31	2.03
327	15.95	82.11	1.94
345	16.39	81.58	1.83
360	16.93	81.42	1.75
366	16.64	81.67	1.79
390	18.81	80.13	1.06

TABLA 50.- Evolución con el tiempo, de la composición de la fase gaseosa de salida del reactor.

Condiciones: [Cx]<sub>0</sub> = 3.213 M; [Cat]<sub>0</sub> = 0.160 M; [MEK]<sub>0</sub> = 0.299 M;  
T = 90 °C; Q<sub>g</sub> = 1.32 l/min.  
No isoterma.

Tiempo min.	COMPOSICION MOLAR		
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
13	20.40	79.60	-
18	21.10	78.90	-
32	21.11	78.89	-
38	21.09	78.91	-
42	21.21	78.78	-
62	20.91	79.09	-
68	20.95	79.05	-
75	20.91	79.09	-
79	20.89	79.11	-
84	20.74	79.26	-
89	20.61	79.36	0.03
95	20.01	79.94	0.05
102	18.92	80.93	0.15
108	16.82	82.85	0.33
115	16.34	83.18	0.48
121	16.25	83.11	0.64
129	14.45	84.72	0.92
136	13.13	85.72	1.16
142	11.76	86.82	1.42
150	11.65	86.64	1.71
156	9.77	88.22	2.02
161	9.54	88.23	2.24
172	9.35	88.11	2.54
178	9.45	89.28	2.67
185	9.27	87.93	2.80
192	9.42	87.75	2.92
199	9.37	87.62	3.00
206	9.23	87.63	3.13
242	9.85	87.82	3.33
248	10.43	86.28	3.29
255	12.67	84.53	2.80
273	15.00	82.82	2.19
280	15.73	82.21	2.06
286	15.28	82.68	2.04
293	15.09	82.96	1.95
300	15.65	82.47	1.88
307	16.44	82.19	1.37
314	16.13	82.13	1.75
320	16.41	81.91	1.78
332	16.83	81.64	1.53
346	17.37	81.22	1.42
360	17.73	80.99	1.28
372	17.88	80.90	1.21
396	18.29	80.52	1.13
403	18.51	80.44	1.05
411	18.72	80.32	0.95
419	18.90	80.19	0.91
428	19.10	80.06	0.84
436	19.20	80.01	0.79
449	19.40	79.88	0.72
455	19.75	79.59	0.67

TABLA 5L- Evolución con el tiempo, de la composición de la fase gaseosa de salida del reactor.

Condiciones: [Cx]<sub>0</sub> = 3,213M; [Cat]<sub>0</sub> = 0,147M; [H<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> = 0,219 M;  
T = 90 °C; Q<sub>g</sub> = 1,22 l/min.  
No isoterma.

Tiempo min.	COMPOSICION MOLAR		
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
9	19.91	80.08	-
24	21.04	78.96	-
30	21.28	78.72	-
68	20.87	79.13	-
73	20.97	79.03	-
80	20.97	79.03	-
87	20.02	78.98	-
95	21.00	79.00	-
100	20.80	79.20	-
107	20.59	79.41	-
121	19.62	80.23	0.15
127	18.84	80.98	0.19
134	17.99	81.68	0.33
141	17.23	82.32	0.45
147	16.82	82.61	0.57
161	15.85	83.33	0.82
169	14.94	84.04	1.02
176	13.94	84.86	1.20
183	13.37	85.20	1.33
190	13.27	85.25	1.48
197	12.99	85.44	1.57
234	10.05	87.33	2.61
240	10.48	86.84	2.68
247	11.37	86.00	2.63
260	12.00	85.50	2.50
274	11.86	85.65	2.49
281	12.31	85.20	2.50
296	12.74	84.79	2.47
303	12.76	84.78	2.46
322	13.66	83.95	2.39
328	14.00	83.69	2.31
335	13.88	83.83	2.29
341	14.27	83.48	2.25
354	14.68	83.20	2.12
361	15.40	82.53	2.07
367	15.43	82.59	1.99
391	16.27	81.97	1.76
397	16.53	81.81	1.65
404	16.78	81.63	1.59
420	17.29	81.27	1.44
427	17.59	81.05	1.36
443	17.89	80.91	1.20
449	18.28	80.54	1.18
455	18.48	80.42	1.10

TABLA 52.- Evolución con el tiempo, de la composición de la fase gaseosa de salida del reactor.  
 Condiciones: [Ck]<sub>0</sub> = 1,22 M; [Cat]<sub>0</sub> = 0,073 M; [MEX]<sub>0</sub> = 0,299 M;  
 T = 90 °C; Q<sub>g</sub> = 1,22 l/min.

Tiempo min.	COMPOSICION MOLAR		
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
2	18.06	81.94	-
21	20.98	79.03	-
35	20.76	79.24	-
48	20.82	79.18	-
71	20.86	79.14	-
92	21.02	78.98	-
103	21.28	78.72	-
117	20.66	79.34	-
131	20.72	79.28	-
149	20.61	79.37	0.02
165	20.71	79.37	0.02
181	20.63	79.35	0.02
197	20.47	79.51	0.02
213	20.57	79.41	0.02
231	20.45	79.52	0.03
249	20.84	79.12	0.03
265	20.42	79.56	0.03
287	20.44	79.53	0.03
303	20.42	79.55	0.04
319	20.46	79.50	0.04
346	20.30	79.65	0.05
359	20.40	79.55	0.05
378	20.35	79.65	0.05
394	20.33	79.62	0.05
409	20.41	79.54	0.05
427	20.42	79.53	0.05
463	20.40	79.55	0.05
478	20.35	79.60	0.05
498	20.32	79.63	0.05
517	20.31	79.64	0.05
525	20.92	78.95	0.13
593	18.89	80.73	0.38
609	18.80	80.77	0.44
617	18.70	80.84	0.46
650	18.12	81.24	0.64
658	18.22	81.11	0.66
668	18.10	81.19	0.72
694	17.80	81.43	0.77
721	17.78	81.47	0.85
817	17.38	81.69	0.93
830	17.82	81.29	0.89
837	17.64	81.45	0.92
848	18.02	81.05	0.93
875	17.94	81.18	0.88
883	18.29	80.37	0.90
892	18.47	80.68	0.95
945	18.85	80.41	0.74
953	18.91	80.36	0.73
960	18.96	80.32	0.72
1013	19.40	80.00	0.60
1020	19.49	79.91	0.60
1053	19.51	79.97	0.52
1059	19.68	79.70	0.52
1065	19.88	79.64	0.48

TABLA 53.- Evolución con el tiempo, de la composición de la fase gaseosa de salida del reactor.  
 Condiciones: [Cx]<sub>0</sub> = 3,21 M; [Cat]<sub>0</sub> = 0,0147 M; [MEX]<sub>0</sub> = 0,299 M;  
 T = 90 °C; Q<sub>g</sub> = 1,22 l/min.

Tiempo min.	COMPOSICION MOLAR		
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
20	21.00	79.00	-
30	21.19	78.81	-
45	21.08	78.92	-
53	20.92	79.08	-
60	20.98	79.02	-
67	20.86	79.14	-
75	20.54	79.46	-
87	20.22	79.78	-
93	19.67	80.18	0.15
100	17.97	81.74	0.29
110	15.65	83.75	0.61
118	14.47	84.73	0.79
127	12.64	86.12	1.24
132	11.92	86.33	1.75
165	8.32	88.70	2.97
180	8.90	87.61	3.49
185	13.72	83.35	2.94
198	11.99	85.24	3.77
206	12.88	84.46	2.66
214	13.50	83.99	2.52
225	12.46	84.92	2.62
235	12.51	84.79	2.70
240	13.40	83.92	2.68
247	14.18	83.28	2.54
255	14.43	83.16	2.42
265	14.83	82.80	2.37
275	14.97	82.74	2.29
283	15.47	82.34	2.19
295	15.71	82.25	2.04
303	15.86	82.10	2.04
315	16.88	81.29	1.83
325	17.23	81.05	1.72
335	17.58	80.86	1.57

TABLA 54.- Evolución con el tiempo, de la composición de la fase gaseosa de salida del reactor.  
 Condiciones: [Cx]<sub>0</sub> = 2.37 M; [Cat]<sub>0</sub> = 0.16 M; [MEX]<sub>0</sub> = 0.299 M;  
 T = 90 °C; Q<sub>g</sub> = 1,320 l/min.



Tiempo min.	COMPOSICION MOLAR		
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
4	21.58	78.58	-
23	20.34	79.54	-
35	20.47	79.52	-
41	20.55	79.45	-
48	20.67	79.33	-
53	20.60	79.40	-
59	20.71	79.29	-
65	20.46	79.54	-
71	21.01	78.99	-
77	20.87	79.13	-
88	21.10	78.90	-
96	20.63	79.37	-
104	21.78	78.35	0.05
120	21.41	78.49	0.08
129	20.79	79.07	0.15
140	19.12	80.55	0.33
146	18.42	81.11	0.47
170	16.68	82.32	1.00
181	15.88	82.94	1.18
188	15.61	83.07	1.32
196	14.95	83.55	1.50
203	14.40	83.95	1.64
212	14.46	83.72	1.82
219	13.82	84.20	1.98
227	13.70	84.17	2.13
243	13.63	84.02	2.35
276	14.39	83.11	2.50
282	15.16	82.42	2.43
302	15.71	81.97	2.31
310	15.93	81.78	2.28
321	16.52	81.31	2.17
330	17.14	80.78	2.09
338	17.48	80.50	2.02
345	17.65	80.44	1.91
358	17.98	80.28	1.74
365	18.31	80.04	1.66
375	18.50	79.97	1.53
384	18.89	79.67	1.44
391	19.14	79.58	1.38
399	19.19	79.57	1.32
418	19.85	79.05	1.10
426	19.91	79.05	1.05
440	20.22	78.89	0.90
449	20.34	78.84	0.83
457	20.43	78.80	0.77
465	20.63	78.64	0.73
472	20.72	78.60	0.67
484	20.84	78.54	0.62
492	20.94	78.51	0.55
500	21.14	78.34	0.52
507	21.27	78.27	0.47
514	21.35	78.21	0.44

TABLA 55.- Evolución con el tiempo, de la composición de la fase gaseosa de salida del reactor.  
 Condiciones: [Cx]<sub>0</sub> = 1,88 M; [Cat]<sub>0</sub> = 0,078 M; [MEK]<sub>0</sub> = 0,299 M;  
 T = 90 °C; Q<sub>s</sub> = 1,22 l/min.

Tiempo min.	COMPOSICION MOLAR		
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
33	20.87	79.13	-
38	20.90	79.10	-
51	20.90	79.10	-
57	20.97	79.03	-
63	21.00	79.00	-
71	20.89	79.11	-
76	20.96	79.04	-
85	21.11	78.89	-
97	20.66	79.34	-
103	20.60	79.40	-
110	20.57	79.43	-
114	20.56	79.46	-
122	20.31	79.64	0.05
128	20.11	79.80	0.09
134	19.85	79.99	0.16
142	19.03	80.72	0.25
150	17.88	81.71	0.42
165	16.67	82.68	0.65
172	15.41	83.73	0.86
180	14.93	84.01	1.06
187	14.48	84.30	1.21
196	13.51	85.06	1.42
203	12.89	85.43	1.68
210	12.37	85.74	1.89
219	12.10	85.78	2.11
227	12.05	85.66	2.28
234	12.26	85.34	2.40
243	12.57	84.98	2.45
249	12.89	84.66	2.45
256	13.55	83.97	2.47
298	14.60	83.08	2.33
304	15.22	82.51	2.27
316	15.82	82.04	2.14
323	16.13	81.84	2.04
329	16.38	81.61	2.01
337	16.74	81.38	1.88
344	17.12	81.08	1.80
351	17.30	81.00	1.70
359	17.64	80.75	1.61
373	18.32	80.30	1.39
380	18.50	80.25	1.24
387	18.65	80.18	1.17
406	19.08	79.95	0.97
412	19.09	80.02	0.88
419	19.34	79.82	0.84
425	19.36	79.88	0.75
453	20.28	79.10	0.62
440	19.46	79.91	0.64

TABLA 56.- Evolución con el tiempo, de la composición de la fase gaseosa de salida del reactor.

Condiciones: [Cx]. = 1.88 M; [Cat]. = 0.147M; [MEK]. = 0.299 M;  
T = 90 °C; Q<sub>g</sub> = 1.22 l/min.

Tiempo min.	COMPOSICION MOLAR		
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
18	21.00	78.97	-
25	21.23	78.79	-
30	21.00	79.00	-
62	20.81	79.19	-
68	21.00	79.00	-
75	20.99	79.01	-
85	20.69	79.31	-
95	20.47	79.53	-
103	20.80	79.20	-
110	20.59	79.41	-
128	19.75	80.25	-
133	18.91	80.84	0.25
139	17.58	82.10	0.32
145	15.57	92.94	0.49
152	15.88	83.47	0.65
170	13.47	85.18	1.35
198	10.09	87.51	2.40
205	12.05	85.38	2.57
218	12.38	85.14	2.49
224	12.43	85.05	2.52
232	12.81	84.65	2.54
240	12.57	84.77	2.65
253	13.74	83.60	2.66
265	14.42	83.09	2.49
272	14.54	83.00	2.46
300	15.36	82.41	2.24
307	16.36	81.58	2.07
316	16.91	81.11	1.98
335	17.17	81.11	1.72
345	17.89	80.43	1.68
360	18.37	80.22	1.41

TABLA 57.- Evolución con el tiempo, de la composición de la fase gaseosa de salida del reactor.

Condiciones: [Cx]. = 1.88 M; [Cat]. = 3.153 M; [MEX]. = 0.299 M;  
T = 90 °C; Q<sub>g</sub> = 1.12 l/min.

Tiempo min.	COMPOSICION MOLAR			VELOCIDAD REACCION		O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
	O <sub>2</sub> %	N <sub>2</sub> %	CO <sub>2</sub> %	-r <sub>O<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>3</sup> mol/min.	r <sub>CO<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>3</sup> mol/min.	absorbido moles	emitido moles
2	11.35	88.62	0.00	5.75	0.00	0.000	0.000
10	21.63	78.97	0.00	0.02	0.00	0.024	0.000
17	20.93	79.07	0.00	0.04	0.00	0.024	0.000
25	21.07	78.93	0.00	0.04	0.00	0.024	0.000
34	20.98	79.02	0.00	0.01	0.00	0.024	0.000
40	19.50	80.50	0.00	0.00	0.00	0.027	0.000
63	20.94	79.06	0.00	0.03	0.00	0.039	0.000
72	19.43	80.51	0.06	0.93	0.03	0.044	0.000
84	12.39	87.09	0.52	5.08	0.24	0.081	0.002
93	11.80	87.22	0.96	5.37	0.45	0.132	0.005
103	10.12	88.55	1.32	6.34	0.63	0.194	0.011
115	9.79	88.64	1.57	6.51	0.74	0.277	0.019
126	9.92	88.25	1.83	6.40	0.86	0.353	0.029
134	9.11	88.80	2.09	6.85	0.99	0.410	0.037
143	8.17	89.07	2.16	7.04	1.02	0.477	0.047
152	9.77	87.90	2.33	6.42	1.10	0.542	0.057
169	9.67	87.69	2.64	6.44	1.25	0.660	0.078
177	8.55	89.04	2.41	7.14	1.14	0.718	0.089
211	11.45	85.88	2.67	5.38	1.26	0.947	0.132
220	11.32	85.97	2.71	5.45	1.28	0.999	0.145
246	12.81	84.85	2.34	4.60	1.11	0.140	0.178
255	12.89	84.86	2.25	4.57	1.06	1.184	0.189
273	13.66	84.09	2.25	4.10	1.06	1.268	0.209
282	13.75	84.18	2.07	4.07	0.98	1.308	0.219
292	14.63	83.38	1.98	3.56	0.94	1.349	0.229
302	15.64	82.57	1.79	2.98	0.85	1.384	0.239
311	15.74	82.68	1.59	2.95	0.75	1.413	0.246
320	16.75	81.65	1.61	2.34	0.76	1.438	0.254
344	16.18	82.45	1.37	2.71	0.65	1.503	0.272
353	16.18	82.61	1.21	2.73	0.57	1.530	0.278
372	16.65	82.31	1.04	2.47	0.49	1.583	0.289
381	18.36	80.72	0.93	1.46	0.44	1.602	0.293
392	19.52	79.65	0.83	0.78	0.39	1.615	0.298
402	19.22	80.10	0.68	0.98	0.32	1.629	0.304
416	19.81	79.57	0.62	0.63	0.29	1.637	0.307
425	19.60	79.85	0.55	0.77	0.26	1.644	0.309
435	19.95	79.55	0.51	0.57	0.24	1.651	0.312
457	19.85	79.74	0.41	0.64	0.20	1.665	0.317
466	20.33	79.33	0.34	0.36	0.16	1.670	0.319
475	19.87	79.79	0.34	0.63	0.16	1.675	0.320
485	20.34	79.34	0.32	0.36	0.15	1.680	0.322
494	20.05	79.66	0.29	0.53	0.14	1.684	0.324
502	22.42	79.25	0.29	0.22	0.14	1.688	0.325

TABLA 58.- Composición de la fase gaseosa de salida del reactor, velocidades de emisión de CO<sub>2</sub> y absorción de O<sub>2</sub>, moles de CO<sub>2</sub> emitidos y de O<sub>2</sub> absorbidos, en función del tiempo. Condiciones: [Cx]<sub>0</sub> = 3,23 M; [Cat]<sub>0</sub> = 0,147 M; [MEK]<sub>0</sub> = 0,299 M; T = 95 °C, Q<sub>g</sub> = 1,37 l/min.

Tiempo min.	COMPOSICION MOLAR			VELOCIDAD REACCION		O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
	O <sub>2</sub> %	N <sub>2</sub> %	CO <sub>2</sub> %	$-r_{O_2} \times 10^3$ mol/min.	$r_{CO_2} \times 10^3$ mol/min.	absorbido moles	emitido moles
17	22.19	77.81	0.00	0.72	0.00	0.003	0.000
30	21.53	78.47	0.00	0.32	0.00	0.006	0.000
33	21.31	78.69	0.00	0.18	0.00	0.009	0.000
44	21.44	78.56	0.00	0.27	0.00	0.009	0.000
62	21.32	78.68	0.00	0.19	0.00	0.010	0.000
70	20.78	79.17	0.05	0.13	0.08	0.049	0.000
78	19.94	80.77	0.19	1.15	0.09	0.063	0.001
86	15.66	83.83	0.51	3.14	0.24	0.011	0.002
95	14.44	84.76	0.76	3.81	0.36	0.040	0.004
102	12.77	86.07	1.15	4.79	0.55	0.077	0.008
110	11.13	87.36	1.47	5.71	0.69	0.114	0.013
119	10.39	87.48	1.63	6.16	0.77	0.162	0.018
133	10.52	87.66	1.82	6.06	0.86	0.216	0.026
140	10.32	87.52	2.15	6.13	1.02	0.302	0.039
148	10.25	87.62	2.13	6.18	1.01	0.345	0.046
156	10.01	87.69	2.31	6.31	1.09	0.395	0.055
164	9.63	88.07	2.30	6.53	1.09	0.446	0.063
173	10.35	87.19	2.46	6.08	1.16	0.497	0.072
205	10.74	86.82	2.45	5.85	1.16	0.550	0.083
213	10.84	86.66	2.50	5.78	1.19	0.736	0.120
221	11.54	85.86	2.60	5.35	1.23	0.781	0.130
228	11.98	85.47	2.55	5.09	1.21	0.823	0.140
245	12.50	84.91	2.59	4.77	1.23	0.857	0.148
253	13.14	84.50	2.36	4.42	1.12	0.935	0.168
261	13.04	84.52	2.44	4.47	1.15	0.971	0.177
271	14.98	82.72	2.31	3.32	1.09	1.002	0.186
279	14.58	83.31	2.11	3.59	1.00	1.936	0.197
294	15.04	82.99	1.97	3.33	0.93	1.064	0.204
305	15.80	82.47	1.73	2.90	0.82	1.111	0.217
314	16.26	82.17	1.55	2.64	0.74	1.141	0.226
321	17.06	81.48	1.46	2.18	0.69	1.163	0.233
329	16.89	81.75	1.35	2.29	0.64	1.179	0.237
337	17.32	81.40	1.28	2.05	0.61	1.196	0.242
353	17.60	81.22	1.17	1.89	0.56	1.212	0.247
361	18.17	80.80	1.03	1.57	0.49	1.239	0.255
370	18.76	80.25	1.00	1.22	0.47	1.250	0.259
380	18.33	80.83	0.84	1.50	0.40	1.263	0.263
388	18.45	80.77	0.78	1.43	0.37	1.377	0.267
402	19.25	80.12	0.73	1.02	0.34	1.287	0.269
408	18.94	80.44	0.61	1.16	0.29	1.301	0.274
424	19.65	79.78	0.57	0.74	0.27	1.308	0.276
439	19.43	80.08	0.48	0.88	0.23	1.321	0.280
447	20.58	79.00	0.42	0.20	0.20	1.329	0.283
455	19.57	80.08	0.35	0.21	0.17	1.333	0.284
463	19.69	79.98	0.33	0.74	0.16	1.339	0.286
472	19.57	80.11	0.31	0.82	0.15	1.345	0.287
479	19.81	79.91	0.29	0.68	0.14	1.352	0.288
474	19.48	79.85	0.27	0.64	0.13	1.357	0.289

TABLA 59 .- Composición de la fase gaseosa de salida del reactor, velocidades de emisión de CO<sub>2</sub> y absorción de O<sub>2</sub>, moles de CO<sub>2</sub> emitidos y de O<sub>2</sub> absorbidos, en función del tiempo.  
Condiciones: [Cx]<sub>0</sub> = 3,23 M; [Cat]<sub>0</sub> = 0,074 M;  
[MEK]<sub>0</sub> = 0,299 M; T = 95 °C. Q = 1,37 l/min.

Tiempo min.	COMPOSICION MOLAR			VELOCIDAD REACCION		O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
	O <sub>2</sub> %	N <sub>2</sub> %	CO <sub>2</sub> %	-r <sub>O<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>3</sup> mol/min.	r <sub>CO<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>3</sup> mol/min.	absorbido moles	emitido moles
13	20.59	79.50	0.00	0.30	0.00	0.0153	0.00
13	21.10	78.90	0.00	0.36	0.00	0.0154	0.00
25	20.98	79.02	0.00	0.01	0.00	0.0147	0.00
30	21.23	78.77	0.00	0.14	0.00	0.0138	0.00
37	21.10	78.90	0.00	0.06	0.00	0.0125	0.00
43	21.10	78.87	0.04	0.06	0.02	0.0115	0.0000
52	21.10	78.85	0.05	0.07	0.03	0.0100	0.0002
68	16.80	82.72	0.49	2.45	0.23	0.0277	0.0023
76	15.39	83.80	0.81	3.25	0.38	0.0499	0.005
84	14.70	84.28	1.01	3.64	0.48	0.0767	0.008
92	13.95	84.86	1.18	4.06	0.56	0.1069	0.012
100	13.65	84.95	1.38	4.20	0.65	0.139	0.017
109	12.73	85.66	1.60	4.74	0.76	0.179	0.023
117	12.65	85.64	1.71	4.77	0.81	0.216	0.030
131	12.69	85.39	1.93	4.72	0.91	0.282	0.042
140	12.46	85.59	1.95	4.86	0.92	0.324	0.050
148	12.43	85.35	2.22	4.84	1.05	0.362	0.053
156	12.32	85.44	2.24	4.90	1.06	0.401	0.066
164	12.23	85.32	2.44	4.93	1.15	0.440	0.075
172	12.57	84.94	2.49	4.72	1.18	0.478	0.084
180	11.74	85.73	2.52	5.21	1.19	0.517	0.093
189	12.88	84.69	2.44	4.55	1.15	0.561	0.104
197	14.28	83.32	2.41	3.71	1.14	0.539	0.113
205	13.84	83.84	2.31	3.99	1.09	0.623	0.122
214	14.11	83.52	2.37	3.82	1.12	0.658	0.133
230	15.17	82.77	2.05	3.22	0.97	0.713	0.149
239	16.24	81.82	1.94	2.60	0.91	0.738	0.157
247	15.86	82.17	1.98	2.82	0.93	0.759	0.164
257	16.67	81.53	1.80	2.36	0.85	0.784	0.173
265	17.11	81.17	1.72	2.11	0.81	0.802	0.180
274	16.94	81.35	1.71	2.21	0.81	0.820	0.187
288	17.54	80.91	1.55	1.87	0.73	0.848	0.198
297	17.76	80.74	1.51	1.75	0.71	0.863	0.204
310	17.70	81.06	1.24	1.82	0.59	0.885	0.213
318	18.57	80.19	1.24	1.30	0.59	0.897	0.218
347	18.65	80.41	0.94	1.29	0.44	0.932	0.232
356	19.11	80.01	0.87	1.02	0.41	0.941	0.236
363	19.15	80.02	0.82	1.00	0.39	0.948	0.239
371	19.97	79.25	0.78	0.52	0.37	0.953	0.242
379	19.60	79.68	0.71	0.74	0.34	0.957	0.245
386	20.11	79.23	0.66	0.45	0.31	0.962	0.248
396	20.00	79.38	0.62	0.52	0.29	0.965	0.250
404	19.90	79.53	0.57	0.59	0.27	0.969	0.253
420	20.27	79.23	0.50	0.37	0.23	0.975	0.256
428	20.64	78.90	0.46	0.16	0.22	0.976	0.258
449	20.79	78.85	0.36	0.08	0.17	0.977	0.262
457	20.97	78.70	0.33	0.02	0.16	0.976	0.264
466	20.32	79.39	0.29	0.07	0.14	0.977	0.265
474	20.80	78.93	0.28	0.09	0.13	0.978	0.266
482	20.69	79.07	0.24	0.16	0.12	0.978	0.267
490	20.71	79.15	0.14	0.16	0.07	0.979	0.268
498	20.05	78.75	0.20	0.06	0.09	0.978	0.269

TABLA 60.- Composición de la fase gaseosa de salida del reactor, velocidades de emisión de CO<sub>2</sub> y absorción de O<sub>2</sub>, moles de CO<sub>2</sub> emitidos y de O<sub>2</sub> absorbidos, en función del tiempo. Condiciones: [Cx]<sub>0</sub> = 3,23 M; [Cat]<sub>0</sub> = 0,035 M; [MEK]<sub>0</sub> = 0,299 M; T = 95 °C., Q<sub>g</sub> = 1,37 l/mín.

Tiempo min.	COMPOSICION MOLAR			VELOCIDAD REACCION		O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
	O <sub>2</sub> %	N <sub>2</sub> %	CO <sub>2</sub> %	-r <sub>O<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>3</sup> mol/min.	r <sub>CO<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>3</sup> mol/min.	absorbido moles	emitido moles
10	23.01	79.99	0.00	0.59	0.00	0.000	0.000
12	19.47	80.53	0.00	0.91	0.00	0.005	0.000
25	23.41	79.59	0.00	0.35	0.00	0.009	0.000
32	20.07	79.93	0.00	0.55	0.00	0.013	0.000
39	19.95	80.05	0.00	0.63	0.00	0.017	0.000
45	20.06	79.94	0.00	0.56	0.00	0.021	0.000
58	19.94	80.06	0.00	0.62	0.00	0.028	0.000
89	15.81	83.77	0.42	3.05	0.20	0.085	0.003
99	13.89	85.30	0.80	4.14	0.38	0.121	0.006
108	14.52	84.30	1.18	3.72	0.56	0.157	0.010
118	12.54	86.04	1.42	4.87	0.67	0.199	0.016
133	10.89	87.18	1.93	5.80	0.91	0.279	0.028
143	12.33	85.59	2.07	4.92	0.98	0.333	0.037
151	10.90	87.10	2.01	6.78	0.95	0.376	0.045
161	10.37	87.46	2.16	6.08	1.02	0.435	0.055
169	11.91	85.79	2.30	5.14	1.09	0.480	0.063
178	11.93	85.80	2.27	5.13	1.07	0.526	0.073
186	12.42	86.28	2.30	4.84	1.09	0.576	0.084
197	12.54	85.20	2.17	4.78	1.02	0.620	0.094
205	13.70	84.12	2.18	4.05	1.03	0.655	0.101
251	16.02	82.60	1.43	2.79	0.70	0.813	0.141
260	17.16	81.44	1.40	2.12	0.66	0.835	0.147
268	17.62	81.07	1.31	1.86	0.62	0.851	0.153
277	17.77	81.08	1.15	1.78	0.54	0.867	0.158
301	18.30	80.80	0.90	1.50	0.42	0.907	0.169
310	19.27	79.89	0.84	0.93	0.40	0.918	0.173
320	19.87	79.36	0.77	0.58	0.36	0.925	0.177
336	19.47	79.91	0.62	0.83	0.29	0.937	0.182
345	19.49	79.99	0.62	0.84	0.24	0.944	0.184
353	20.71	78.79	0.49	0.11	0.23	0.948	0.186
368	20.79	78.77	0.44	0.07	0.21	0.950	0.180
378	21.24	78.36	0.40	0.02	0.19	0.949	0.192
389	20.93	78.73	0.34	0.00	0.16	0.948	0.194
398	20.57	79.14	0.29	0.22	0.14	0.949	0.195
419	18.02	81.71	0.27	0.17	0.13	0.969	0.197
427	21.13	78.63	0.24	0.11	0.11	0.976	0.198
435	20.95	78.84	0.21	0.00	0.10	0.975	0.199
445	21.69	78.09	0.21	0.44	0.10	0.973	0.200
454	21.27	78.54	0.19	0.18	0.07	0.970	0.201
461	21.45	78.37	0.18	0.29	0.08	0.969	0.202
469	21.33	78.50	0.17	0.22	0.08	0.967	0.202
479	20.41	79.45	0.15	0.34	0.07	0.967	0.203
486	20.96	78.90	0.15	0.01	0.07	0.968	0.203

TABLA 61 .- Composición de la fase gaseosa de salida del reactor, velocidades de emisión de CO<sub>2</sub> y absorción de O<sub>2</sub>, moles de CO<sub>2</sub> emitidos y de O<sub>2</sub> absorbidos, en función del tiempo. Condiciones: [Cx]<sub>0</sub> = 3,23 M; [Cat]<sub>0</sub> = 0,147 M; [MEK]<sub>0</sub> = 0,299 M; T = 95 °C., Q<sub>S</sub> = 1,37 l/min.

Tiempo min.	COMPOSICIÓN MOLAR			VELOCIDAD REACCIÓN		O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
	O <sub>2</sub> %	N <sub>2</sub> %	CO <sub>2</sub> %	-r <sub>O<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>3</sup> mol/min.	r <sub>CO<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>3</sup> mol/min.	absorbido moles	emitido moles
29	13.83	81.67	0	1.61	0.00	0.000	0.0000
40	21.06	78.94	0	0.4	0.00	0.014	0.0000
49	21.22	78.78	0	0.13	0.00	0.013	0.0000
59	21.19	78.81	0	0.11	0.00	0.012	0.0000
68	21.11	78.89	0	0.07	0.00	0.011	0.0000
79	21.12	78.82	0	0.11	0.00	0.012	0.0000
90	19.82	80.12	0.07	0.71	0.03	0.015	0.00001
100	13.80	81.05	0.15	1.31	0.07	0.024	0.0001
110	15.43	84.03	0.54	3.29	0.26	0.047	0.002
126	13.34	85.64	1.02	4.50	0.49	0.110	0.008
135	12.23	86.24	1.53	5.10	0.73	0.153	0.013
150	11.58	86.62	1.80	5.46	0.86	0.232	0.025
162	12.10	85.95	1.95	5.12	0.93	0.295	0.036
178	11.60	86.07	2.33	5.38	1.11	0.380	0.053
187	12.47	85.30	2.23	4.87	1.06	0.426	0.062
196	12.65	85.15	2.18	4.77	1.04	0.469	0.072
206	12.81	84.89	2.30	4.65	1.10	0.516	0.082
214	13.44	84.14	2.42	4.26	1.15	0.552	0.092
223	13.30	84.42	2.28	4.36	1.09	0.590	0.101
232	15.04	82.90	2.06	4.34	0.98	0.525	0.111
258	16.72	81.56	1.71	2.36	0.82	0.728	0.143
277	18.65	79.67	1.67	1.20	0.80	0.744	0.150
286	19.03	79.50	1.47	1.00	0.70	0.754	0.157
295	17.15	81.47	1.33	2.15	0.65	0.768	0.163
305	19.78	79.06	1.16	0.59	0.56	0.782	0.169
323	20.02	79.03	0.88	0.44	0.42	0.791	0.178
330	20.42	78.78	0.81	0.25	0.38	0.793	0.181
351	19.29	80.05	0.67	0.95	0.32	0.806	0.188
368	20.81	78.69	0.50	0.05	0.24	0.815	0.193
377	20.65	78.91	0.44	0.15	0.21	0.816	0.195
388	20.87	78.74	0.39	0.03	0.19	0.817	0.197
397	20.16	79.48	0.36	0.46	0.17	0.819	0.199
406	20.53	79.14	0.33	0.24	0.16	0.822	0.200
416	20.51	79.18	0.30	0.26	0.15	0.824	0.202
430	20.29	79.48	0.23	0.40	0.11	0.829	0.203
450	20.53	79.22	0.25	0.25	0.12	0.835	0.206
460	20.88	78.91	0.21	0.05	0.10	0.837	0.207
471	20.99	78.81	0.20	0.02	0.10	0.837	0.208
486	20.73	79.10	0.17	0.14	0.08	0.838	0.209
497	20.17	79.66	0.16	0.48	0.06	0.841	0.210

TABLA 62 .- Composición de la fase gaseosa de salida del reactor, velocidades de emisión de CO<sub>2</sub> y absorción de O<sub>2</sub>, moles de CO<sub>2</sub> emitidos y de O<sub>2</sub> absorbidos, en función del tiempo  
Condiciones: [Cx]<sub>0</sub> = 1,88 M; [Cat]<sub>0</sub> = 0,074 M;  
[MEK]<sub>0</sub> = 0,299 M; T = 95 °C., Q<sub>g</sub> = 1,37 l/min.



Tiempo min.	COMPOSICION MOLAR			VELOCIDAD REACCION		O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
	O <sub>2</sub> %	N <sub>2</sub> %	CO <sub>2</sub> %	-r <sub>O<sub>2</sub></sub> ×10 <sup>3</sup> mol/min.	r <sub>CO<sub>2</sub></sub> ×10 <sup>3</sup> mol/min.	absorbido moles	emitido moles
7	19.97	80.03	0.00	0.61	0.00	0.000	0.000
13	19.65	80.35	0.00	0.80	0.00	0.004	0.000
19	20.03	79.97	0.00	0.58	0.00	0.008	0.000
24	20.38	79.62	0.00	0.37	0.00	0.010	0.000
32	20.04	79.96	0.00	0.57	0.00	0.014	0.000
43	19.90	80.07	0.03	0.65	0.01	0.021	0.000
51	20.00	79.96	0.04	0.59	0.02	0.026	0.000
59	20.62	78.96	0.42	0.17	0.20	0.028	0.001
67	20.58	79.37	0.05	0.24	0.02	0.030	0.002
75	20.82	79.12	0.06	0.10	0.03	0.031	0.002
84	18.93	80.84	0.23	1.20	0.11	0.037	0.003
92	17.45	82.06	0.49	2.05	0.23	0.051	0.004
106	17.25	81.98	0.77	2.13	0.36	0.080	0.008
114	16.25	82.81	0.94	2.71	0.44	0.100	0.011
122	16.03	82.82	1.15	2.81	0.54	0.121	0.015
130	15.44	83.27	1.30	3.15	0.61	0.145	0.020
139	15.21	83.36	1.43	3.27	0.67	0.174	0.026
162	14.70	83.72	1.59	3.55	0.75	0.252	0.042
170	14.35	83.99	1.66	3.75	0.78	0.282	0.048
178	14.90	83.42	1.68	3.42	0.79	0.310	0.054
187	14.88	83.37	1.75	3.42	0.82	0.341	0.062
194	15.17	83.02	1.81	3.24	0.85	0.364	0.067
202	15.18	83.05	1.77	3.24	0.83	0.390	0.074
211	15.63	82.62	1.75	2.98	0.82	0.418	0.082
218	15.81	82.46	1.73	2.81	0.81	0.438	0.087
226	16.09	82.18	1.73	2.70	0.81	0.461	0.093
276	17.20	81.47	1.33	2.09	0.62	0.581	0.129
285	18.41	80.28	1.30	1.38	0.61	0.596	0.135
293	18.54	80.21	1.25	1.31	0.59	0.607	0.140
301	19.12	79.75	1.13	0.97	0.53	0.616	0.145
309	18.76	80.20	1.04	1.20	0.49	0.625	0.149
337	19.54	79.63	0.83	0.77	0.39	0.653	0.161
345	19.04	80.20	0.76	1.07	0.36	0.660	0.164
352	20.12	79.15	0.73	0.43	0.34	0.665	0.166
360	20.13	79.20	0.67	0.43	0.31	0.669	0.169
369	20.01	79.37	0.61	0.51	0.29	0.673	0.172
376	19.59	79.87	0.55	0.77	0.26	0.677	0.173
401	20.07	79.48	0.45	0.50	0.21	0.693	0.180
409	20.38	79.20	0.41	0.31	0.19	0.697	0.181
417	20.74	78.90	0.36	0.11	0.13	0.698	0.182
426	20.56	79.11	0.33	0.22	0.15	0.700	0.184
434	20.56	79.10	0.34	0.22	0.16	0.702	0.185
442	21.06	78.64	0.31	0.07	0.15	0.699	0.186
476	21.10	78.69	0.21	0.08	0.10	0.699	0.191
484	20.90	78.91	0.20	0.04	0.09	0.700	0.192
492	20.60	79.23	0.17	0.22	0.08	0.701	0.192
500	20.72	79.13	0.15	0.15	0.07	0.702	0.193

TABLA 63.- Composición de la fase gaseosa de salida del reactor, velocidades de emisión de CO<sub>2</sub> y absorción de O<sub>2</sub>, moles de CO<sub>2</sub> emitidos y de O<sub>2</sub> absorbidos, en función del tiempo.  
Condiciones: [Cx]<sub>0</sub> = 1,88 M; [Cat]<sub>0</sub> = 0,035 M;  
[MEK]<sub>0</sub> = 0,299 M; T = 95 °C., Q<sub>g</sub> = 1,37 l/min.

Tiempo (min)	82	102	125	150	180	218	275	320	359	398	433	480	503
Concentr. mol/l													
Ciclohexanol	0.0326	0.0790	0.120	0.0632	0.1020	0.0762	0.0573	0.0463	0.0442	0.0387	0.0407	0.0075	0.0496
Ciclohexanona	0.0264	0.1070	0.1460	0.1210	0.1690	0.1080	0.0652	0.0367	0.0243	0.0156	0.0108	0.0116	0.0098
Ac. Perclórico	0.000	0.000	0.000	-	0.0293	0.0330	0.0300	0.0254	0.0304	0.0318	0.0295	0.0197	0.0847
Pico n°9	0.0066	0.231	0.4080	0.2390	0.4780	0.3540	0.3180	0.2690	0.2200	0.1930	0.087	0.073	0.143
Pico n°10	0.0005	0.0015	0.0026	0.0031	0.0047	0.0046	0.0045	0.0041	0.0042	0.0036	0.0031	0.0026	0.0029
2-Hidroxil-ona	0.0213	0.0303	0.0303	0.0194	0.0251	0.0203	0.0182	0.0171	0.0195	0.0185	0.0168	0.0197	0.0363
Ac. Ricinoléico	0.	0.	0.0012	0.0021	0.0050	0.0041	0.0087	0.0096	0.0075	0.0116	0.0132	0.0133	0.0189
Acetato de Ciclohexilico	0.0010	0.0039	0.0056	0.0052	0.0101	0.0974	0.0108	0.0130	0.0124	0.0129	0.0144	0.0147	0.0154
4-Hidroxil-Lactona	0.	0.0024	0.0051	0.0045	0.0070	0.0057	0.0054	0.0057	0.0050	0.0054	0.0051	0.0054	0.0061
Pico n°15	0.	0.0288	0.117	0.136	0.130	0.277	0.128	0.321	0.119	0.165	0.161	0.172	0.430
n-Caprolactona	0.	0.0007	0.0018	0.0016	0.0024	0.0020	0.0018	0.0018	-	0.0816	0.0012	0.0010	0.0014
Pico n°20	0.303	0.392	0.410	0.286	0.822	0.824	0.612	0.658	0.764	0.554	0.565	0.303	-
Pico n°21	0.0828	0.242	0.336	0.160	0.208	0.138	0.0949	0.0928	0.0797	0.0842	0.0709	0.0463	-
Pico n°22	0.	0.0626	0.0721	-	0.191	0.184	0.176	0.209	0.245	0.185	0.187	0.0872	-
Hexahidrido fúlgico	0.	0.0015	0.0094	0.0156	0.0340	0.0365	0.0434	0.0548	0.0455	0.0522	0.0466	0.447	0.0510

TABLA 64.- Resultados del análisis por C.G.L.- columnas capilares de las muestras líquidas de reacción.

Condiciones: [Cx]. = 3, 23 M; [Cat]. = 0,147 M;  
[MEK]. = 0,299 M; T = 95 °C.

Tiempo (min) Concentr. ml/l	35	66	100	135	169	200	230	260	293	325	367	409
Ciclohexanol	0.0004	0.0017	0.0175	0.0318	0.0286	0.0176	0.0179	0.0114	0.0069	0.0053	0.0045	0.0040
Ciclohexanona	0.	0.0009	0.0250	0.0727	0.0002	0.0705	0.0591	0.0375	0.0221	0.0113	0.0053	0.0020
Ac. Peributírico	0.0001	0.0000	0.0003	0.0033	0.0056	0.0005	0.0104	0.0090	0.0109	0.0087	0.0104	0.0114
Pico n°9	0.	0.	0.	0.1133	0.1183	0.1344	0.2233	0.1514	0.1309	0.0758	0.0735	0.0581
Pico n°10	0.	0.	0.0334	0.1849	0.3018	0.3693	0.4008	0.3863	0.3576	0.2996	0.2805	0.2349
2-Hidroxiprop	0.0009	0.0005	0.0017	0.0022	0.0014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ac. Hexanoico	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0010	0.0022	0.0024	0.0019	0.0021	0.0029	0.0028	0.0020
Acetato de Ciclohexilo	0.0002	0.0002	0.0011	0.0034	0.0050	0.0058	0.0067	0.0069	0.0073	0.0073	0.0072	0.0071
4-Válterolactona	0.0000	0.0000	0.0000	0.0032	0.0038	0.0044	0.0059	0.0042	0.0041	0.0036	0.0037	0.0032
Pico n°15	0.0000	0.0000	0.0242	0.1156	0.1459	0.1682	0.1689	0.1617	0.1559	0.3031	0.1547	0.1180
ε-Caprolactona	0.00	0.0000	0.0000	0.0009	0.00049	0.00065	0.00083	0.00062	0.00057	0.00056	0.00052	0.00057
Pico n°20	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1576	0.5749	0.3177	0.3569	0.4375	0.5095	0.1744	0.1042
Pico n°21	0.0055	0.0034	0.0029	0.0231	0.1112	1.071	0.7901	0.5490	0.5481	0.4962	0.4357	0.3353
Pico n°22	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.3340	0.3265	0.5368	0.3876	0.2324	0.2542	0.000	0.0000
Hexanoato de Adipico	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0103	0.0169	0.0259	0.0244	0.0242	0.0268	0.0299	0.0287

TABLA 65 .- Resultados del análisis por C.G.L.- columnas capilares de las muestras líquidas de reacción.

Condiciones: [Cx]<sub>0</sub> = 3,23 M; [Cat]<sub>0</sub> = 0,147 M;

[MEK]<sub>0</sub> = 0,299 M; T = 95 °C.

Sin tratamiento con T.F.F.

<div> <div>Tiempo (min)</div> <div>Concentr. mg/l</div> </div>	35	66	100	135	169	200	230	260	293	325	367	409
Ciclohexanol	0.0037	0.0021	0.0204	0.0343	0.0336	0.0291	0.0243	0.0160	0.0111	0.0081	0.0050	0.0052
Ciclohexanona	0.0029	0.0013	0.0273	0.0699	0.0787	0.0756	0.0609	0.0374	0.0206	0.0112	0.0049	0.0025
Ac. Perilárdico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Piso n°9	0.	0.	0.	0.0875	0.1323	0.1146	0.2043	0.1202	0.1253	0.0625	-	-
Piso n°10	0.	0.	0.0605	0.2358	0.3395	0.4394	0.4066	0.3988	0.3366	0.3184	0.2630	0.2374
2-Hidroxilona	0.0082	0.0030	0.0059	0.0085	0.0078	0.0088	0.0037	0.0051	0.0029	0.0061	0.0033	0.0047
Ac. Hexanoico	0.	0.	0.	0.0010	0.0016	0.0020	0.0046	0.0025	0.0036	0.0039	0.0039	0.0039
Acetato de Ciclohexil	0.0002	0.00002	0.0014	0.0037	0.0052	0.0065	0.0073	0.0073	0.0072	0.0075	0.0073	0.0071
4-Valerolactona	0.	0.	0.	0.0035	0.0047	0.0049	0.0057	0.0051	0.0047	0.0040	0.0037	0.0033
Piso n°15	0.	0.	0.0258	0.1085	0.2150	0.1628	0.1809	0.1990	0.1760	0.1660	0.1574	0.1467
e-Caprolactona	0.	0.	0.	0.0013	0.0011	0.0008	0.0012	0.0008	0.0010	0.0007	0.0007	-
Piso n°20	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0695	0.0741	0.0415	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Piso n°21	0.0000	0.000	0.000	0.0296	0.0491	0.0270	0.0157	0.0196	0.0041	0.0000	0.0000	0.0000
Piso n°22	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Insaturado Adípico	0.0000	0.000	0.0000	0.0053	0.0658	0.0877	0.0554	0.0753	-	0.0677	0.0413	0.0522

TABLA 66 .- Resultados del análisis por C.G.L.- columnas capilares de las muestras líquidas de reacción.

Condiciones: [Cx]. = 3,23 M; [Cat]. = 0,147 M;  
[MEK]. = 0,299 M; T = 95 °C.

Con tratamiento T.F.F.

<div> <div>Tiempo (min)</div> <div>Concentr. (g/L)</div> </div>	68	93	118	142	171	209	247	283	324	372	409	467
Ciclohexanol	0.0391	0.0467	0.0678	0.0807	0.0656	0.0733	0.0591	0.0488	0.0348	0.0371	0.0382	0.0405
Ciclohexanona	0.0124	0.0527	0.102	0.132	0.116	0.115	0.0801	0.0567	0.0310	0.0107	0.0126	0.0080
Ac. Pentadecanoico	0.000	0.000	0.0076	0.0159	-	0.0189	0.0129	-	-	0.0094	-	0.0309
Pico n°9	0.	0.0680	0.160	0.276	0.177	0.361	0.292	0.210	0.142	0.129	0.194	0.109
Pico n°10	0.0004	0.0011	0.0014	0.0033	0.0043	0.0058	0.0057	0.0055	0.0048	0.0046	0.0040	0.0037
2-Hidroxil-ona	0.0606	0.0253	0.0269	0.0338	0.0340	0.0300	0.0268	0.0291	0.0274	0.0347	0.0210	0.0308
Ac. Hexanoico	0.	0.	0.	0.0017	0.0007	0.0079	0.0097	0.0112	0.0151	0.0179	0.0239	0.0212
Acetato de Ciclohexilo	0.0009	0.0014	0.0027	0.0051	0.0061	0.0088	0.0094	0.0154	0.0107	0.0116	0.0138	0.0137
6-Hidroxil-ona	0.	0.	0.0028	0.0047	0.0061	0.0079	0.0071	0.0076	0.0076	0.0084	0.0084	0.0080
Pico n°13	0.	0.0331	0.0897	0.164	0.211	0.269	0.283	0.289	0.169	0.288	0.302	0.291
ε-Caprolactona	0.0005	-	0.0013	0.0018	0.0022	0.0019	0.0022	0.0020	0.0017	0.0011	0.0014	0.0017
Pico n°20	-	0.341	0.585	0.816	0.519	0.978	0.884	0.499	0.306	0.856	0.467	0.990
Pico n°21	-	0.0528	0.103	0.177	0.172	0.208	0.157	0.131	0.104	0.125	0.0825	0.110
Pico n°22	-	0.101	0.102	0.128	0.0955	0.157	0.110	0.097	0.0607	0.144	0.136	0.171
Hexadecanido Adipico	0.	0.0011	0.0020	0.0051	0.0062	0.0137	0.0155	0.0172	0.0173	0.0181	0.0220	0.0217

TABLA 67 .- Resultados del análisis por C.G.L.- columnas capilares de las muestras líquidas de reacción.

Condiciones: [Cx]<sub>0</sub> = 3,23 M; [Cat]<sub>0</sub> = 0,074 M;  
[MEK]<sub>0</sub> = 0,299 M; T = 95 °C.

<div> <div> Tiempo Reten. min. </div> <div> Concentr. mg/L </div> </div>	65	87	110	134	160	184	215	255	305	355	400	452	493
Ciclohexanol	0.0163	0.0766	0.0592	0.0866	0.101	0.0683	0.0986	0.0645	0.0649	0.0704	0.0653	0.0326	0.0678
Ciclohexanona	0.0274	0.0920	0.0963	0.158	0.112	0.139	0.0713	0.0535	0.0396	0.0276	0.0128	0.0208	0.0208
Ac. Pentanoico	0.000	0.014	-	0.0204	0.0254	0.0134	0.0484	0.0234	0.0284	0.0666	0.0634	-	0.0844
Piso n°9	0.	0.0833	0.0588	0.214	0.366	0.220	0.508	0.246	0.237	0.274	0.227	0.101	0.277
Piso n°10	0.0004	0.0004	0.0025	0.0047	0.0063	0.0063	0.0157	0.0078	0.0081	0.0082	0.0074	0.0047	0.0072
2-Hidroxilona	0.0321	0.0421	0.0287	0.0383	0.0423	0.0293	0.0479	0.0298	0.0356	0.0362	0.0358	0.0256	0.0467
Ac. Hexanoico	0.	0.	0.0005	0.0013	0.0054	0.0082	0.0046	0.0079	0.0147	0.0171	0.0081	0.0135	0.0258
Acetato de Ciclohexilo	0.0008	0.0023	0.0025	0.0051	0.0074	0.0046	0.0121	0.0098	0.0130	0.0169	0.0171	0.0138	0.0242
4-Valerolactona	0.	0.0018	0.0032	0.0058	0.0101	0.0075	0.0170	0.0106	0.0129	0.0143	0.0128	0.0090	0.0177
Piso n°15	0.0206	0.0957	0.106	0.181	0.198	0.214	0.287	0.212	0.295	0.376	0.271	0.283	0.505
ε-Caprolactona	0.	0.0010	0.0012	0.0017	0.0026	0.0021	0.0031	0.0024	0.0023	0.0030	0.0035	0.0015	0.0027
Piso n°20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Piso n°21	0.0390	0.158	0.101	0.221	0.361	0.189	0.386	0.187	0.200	0.187	0.153	0.0949	0.190
Piso n°22	0.0983	0.127	0.0598	0.124	0.168	0.129	0.217	0.171	0.186	0.314	0.290	0.121	0.317
Hexahidrido Adiquis	0.	0.0013	0.0030	0.0064	0.0130	0.0099	0.0246	0.0177	0.0265	0.0326	0.0286	-	0.0415

TABLA 68.- Resultados del análisis por C.G.L.- columnas capilares  
de las muestras líquidas de reacción.

Condiciones:  $[Cx]_0 = 3,23 \text{ M}$ ;  $[Cat]_0 = 0,035 \text{ M}$ ;

$[MPP] = 0,005 \text{ M}$

Tiempo Reten. Convom. min/L	110	134	159	190	230	273	302	335	370	399	435	469	495
Ciclohexanol	0.0240	0.0399	0.0518	0.0392	0.0332	0.0257	0.0255	0.0248	0.0292	-	0.0183	0.0195	0.0129
Ciclohexanona	0.0210	0.0703	0.0695	0.0750	0.0590	0.0281	0.0154	0.0089	0.0062	0.0041	0.0018	0.0054	0.0022
Ac. Periláctico	0.000	0.0016	0.0016	0.0063	-	0.0032	0.0252	0.0315	0.0398	-	0.0239	0.0340	-
Pico n°9	0.0215	0.131	0.219	0.264	0.187	0.145	0.129	0.104	0.0700	0.0685	0.0507	0.0526	0.0362
Pico n°10	0.0007	0.0012	0.0018	0.0027	0.0027	0.0030	0.0029	0.0025	0.0025	0.0022	0.0016	0.0015	0.0015
2-Hidroxilona	0.0261	0.0228	0.0250	0.0242	0.0217	0.0571	0.0454	0.0236	0.061	0.0434	0.0469	0.0390	0.0566
Ac. Hexanoico	0.	0.	0.0008	0.0025	0.0044	0.0051	0.0060	0.0070	0.0078	0.0056	0.0073	0.0053	0.0032
Acetato de Ciclohexilo	0.0007	0.0025	0.0040	0.0056	0.0063	0.0071	0.0072	0.0069	0.0081	0.0075	0.0079	0.0072	0.0086
4-Valerolactona	0.0004	0.0021	0.0027	0.0036	0.0035	0.0027	0.0022	0.0023	0.0020	0.0020	0.0018	0.0017	0.0014
Pico n°15	0.	0.0378	0.0790	0.130	0.188	0.117	0.153	-	0.149	0.136	0.116	-	-
ε-Caprolactona	0.	0.0005	0.0007	0.0010	0.0014	0.0009	0.0006	-	0.0005	0.0005	0.0005	-	0.0005
Pico n°20	0.112	-	0.321	0.360	0.450	0.500	0.905	0.823	0.782	-	0.554	0.662	0.397
Pico n°21	0.0072	0.0953	0.107	0.112	0.0650	0.0586	0.0440	-	0.0320	0.0231	0.0061	0.0063	0.0034
Pico n°22	-	-	0.0585	0.0655	0.110	0.203	0.189	0.186	0.259	0.324	0.132	0.162	0.115
Hexadecihidro Adipico	0.	0.	0.0009	0.0032	0.0058	0.0054	0.0062	-	0.0058	-	0.0053	-	-
	0.	0.	0.0056	0.0156	0.0166	-	0.0197	0.0157	0.0132	0.113	0.153	0.188	0.0096

TABLA 69 .- Resultados del análisis por C.G.L.- columnas capilares de las muestras líquidas de reacción.

Condiciones:  $[Cx]_0 = 1,88 \text{ M}$ ;  $[Cat]_0 = 0,147 \text{ M}$ ;  
 $[MEK]_0 = 0,299 \text{ M}$ ;  $T = 95^\circ \text{C}$ .

<div> <div>Tiempo (min)</div> <div>Concent. mol/l</div> </div>	77	93	117	141	172	204	262	306	347	389	430	489
Ciclohexanol	0.0133	0.0262	0.0510	0.0399	0.0343	0.0256	0.0203	0.0146	0.0162	0.0134	0.0130	0.0117
Ciclohexanona	0.0061	0.0374	0.1020	0.0969	0.0877	0.0643	0.0305	0.0136	0.0068	0.0039	0.0020	0.0018
Ac. Perclorico	0.000	0.000	0.000	0.0066	0.0074	0.0081	0.0194	0.0085	0.0217	0.0188	0.0235	0.0142
Pico n°9	0.	0.0548	0.211	0.188	0.233	0.208	0.145	0.127	0.124	0.0813	0.0672	0.0220
Pico n°10	0.0001	0.0007	0.0017	0.0022	0.0031	0.0037	0.0035	0.0036	0.0028	0.0021	0.0019	0.0007
2-Hidroxil-ona	0.0119	0.0166	0.0228	0.0175	0.0153	0.0164	0.0187	0.0192	0.0168	0.0179	0.0193	0.0150
Ac. Hexanoico	0.	0.	0.	0.0008	0.0025	0.0055	0.0062	0.0063	0.0081	0.0082	0.0055	0.0075
Acetato de Ciclohexilico	0.0007	0.0015	0.0037	0.0041	0.0052	0.0070	0.0076	0.0077	0.0088	0.0073	0.0076	0.0094
4-Hidroxil-ona	0.	0.	0.0029	0.0037	0.0044	0.0049	0.0036	0.0035	0.0038	0.0034	0.0024	0.0027
Pico n°15	0.	0.0295	0.128	0.140	0.252	0.309	0.264	0.261	0.231	0.219	0.197	0.094
o-Caprolactona	0.	0.	0.0012	0.0014	0.0018	0.0026	0.0018	-	0.0079	0.0010	-	-
Pico n°20	0.	0.	0.241	0.255	0.241	0.278	0.354	0.260	0.345	0.398	0.334	0.413
Pico n°21	0.0115	0.0422	0.164	0.0889	0.0740	0.0632	0.0541	0.0301	0.0264	0.0200	0.0251	0.0229
Pico n°22	0.	0.	0.	0.0584	0.0500	0.0383	0.117	0.0646	0.0860	0.0699	0.0816	0.077
Humidad del Aire	0.	0.	0.0019	0.0071	0.0119	0.0145	0.0137	0.0171	0.0151	0.0177	0.0111	0.0146

TABLA 70 .- Resultados del análisis por C.G.L.- columnas capilares de las muestras líquidas de reacción.

Condiciones:  $[Cx]_0 = 1,88 \text{ M}$ ;  $[Cat]_0 = 0,074 \text{ M}$ ;  
 $[MEK]_0 = 0,299 \text{ M}$ ;  $T = 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Clasificación	56	81	108	132	165	186	213	280	316	340	371	404	436
Ciclohexanol	0.0065	0.0122	0.0315	0.0363	0.0328	0.0318	0.0309	0.0224	0.0202	0.0176	0.0165	0.0130	0.0125
Ciclohexanona	0.0021	0.0067	0.0431	0.0642	0.0713	0.0707	0.0712	0.0374	0.0246	0.0177	0.0120	0.0070	0.0048
Ac. Pentadecanoico	0.0000	0.0000	0.0000	0.0041	0.0070	0.0101	0.0117	0.0157	0.0229	0.0238	0.0259	0.0178	0.0229
Piso n°9	0.	0.	0.0404	0.0804	0.103	0.169	0.207	0.199	0.165	0.134	0.125	0.0816	0.078
Piso n°10	0.	0.0001	0.0008	0.0017	0.0026	0.0031	0.0037	0.0040	0.0039	0.0036	0.0035	0.0029	0.0031
2-Hidroxioctano	0.0146	0.0156	0.0210	0.0198	0.0213	0.0186	0.0170	0.0157	0.0197	0.0202	0.0186	0.0139	0.0182
Ac. Hexadecanoico	0.	0.	0.	0.	0.0010	0.0020	0.0044	0.0062	0.0058	0.0064	0.0033	0.0039	0.0060
Acetato de Clorhidrato	0.0001	0.0005	0.0016	0.0029	0.0045	0.0049	0.0061	0.0071	0.0073	0.0084	0.0082	0.0075	0.0081
β-Hidro lactona	0.	0.	0.0013	0.0023	0.0037	0.0045	0.0064	0.0068	0.0055	0.0051	0.0051	0.0050	0.0040
Piso n°15	0.	0.	0.0834	0.144	0.218	0.224	0.275	0.274	0.276	0.270	0.281	0.239	0.233
α-Caprolactona	0.	0.	0.0006	0.0006	0.0012	0.0008	0.0020	0.0009	0.0019	0.0010	0.0018	0.0019	0.0009
Piso n°20	0.	0.	0.168	0.260	-	0.227	0.250	0.272	0.342	0.362	0.361	0.313	0.315
Piso n°21	0.0042	0.0226	0.0620	0.0815	0.0617	0.0586	0.0781	0.0561	0.0398	0.0305	0.0279	0.0227	0.0204
Piso n°22	0.	0.	0.0303	0.0393	0.0440	0.0463	0.0575	0.0621	0.0622	0.0770	0.0958	0.0926	0.0828
Hexametileno Adipato	0.	0.	0.	0.0014	0.0048	0.0059	0.0097	0.0139	0.0129	0.0128	0.0145	0.0154	0.0113

**TABLA 71. -- Resultados del análisis por C.G.I. -- columnas capilares de las muestras líquidas de reacción.**

**de las muestras líquidas de reacción.**

Condiciones:  $[C_x]_0 = 1,88 \text{ M}$ ;  $[Cat]_0 = 0,035 \text{ M}$ ;

 $[MEK]_{-} = 0.299 \text{ M}; T = 95^{\circ}\text{C}.$